

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Jaroslava Lavková

Příprava vzorků nanostruktur v SEM/FIB a jejich studium v transmisním elektronovém mikroskopu

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí diplomové práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: FPIP

Praha 2012

Chcela by som poďakovať predovšetkým vedúcej diplomovej práce, Doc. Matolínovej, za pútave vedenie práce, početné diskusie a vytvorenie podmienok k zahraničnej spolupráci a Dr. Valérii Potin z Université de Bourgogne, za čas venovaný analýze vzoriek prostredníctvom TEM. Poďakovanie patrí tiež doktorandom katedry, najmä Ivanovi Khalakhanovi, s jeho láskavým zvolením sú v tejto práci umiestnené snímky AFM. V neposlednej rade ďakujem blízkym za podporu pri štúdiu.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 20.4.2012

Podpis autora

Názov práce: Příprava vzorků nanostruktur v SEM/FIB a jejich studium v transmisním elektronovém mikroskopu

Autor: Jaroslava Lavková

Katedra: Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedúci diplomovej práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: Táto práca je zameraná na štúdium vrstiev oxidu céru (dopovaných platinou) pripravených magnetrónovým naprašovaním na rôzne druhy substrátov. Pozornosť je upriamená predovšetkým na spôsob rastu a morfológiu vrstiev $(Pt-CeO_2)$. Štúdium prebiehalo prostredníctvom skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) a transmisnej elektrónovej mikroskopie (TEM). Vzorky (lamely) pre TEM boli pripravené pomocou fokusovaného iónového zväzku (FIB) s ohľadom na transparentnosť pre elektrónový zväzok a dostatočný materiálový kontrast. Zároveň bol kladený dôraz na elimináciu redepozície a minimalizáciu amorfnej vrstvy lamiel. Zastúpenie jednotlivých prvkov bolo určované energiovo-disperznou spektroskopiou (EDX) a spektroskopiou charakteristických energetických strát elektrónov (EELS).

Klíčové slová: oxid céru, lamela, SEM, TEM, FIB

Title: Samples preparation of nanostructures in SEM/FIB and their study in the transmission electron microscope

Author: Jaroslava Lavková

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: This work is studying the layers of cerium oxide (doped with platinum) prepared by magnetron sputtering on different types of substrates. Attention is focused mainly on modes of growth and morphology of $(Pt-CeO_2)$ layers. The study was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The specimens (lamellas) were created by using focused ion beam (FIB) with respect to transparency for electron beam and material contrast. The emphasis was on elimination of redeposition and minimize the amorphous layer of lamella. Representation of elements was determined by energy-dispersive spectroscopy (EDX) and electron-energy loss spectroscopy (EELS).

Keywords: cerium oxide, lamella, SEM, TEM, FIB

Obsah

1	Úvod	3
2	Súčasný stav poznania	4
2.1	Oxidy céru	4
2.2	Uhlíkové substráty	5
2.3	Metódy prípravy tenkých vrstiev	7
2.4	Rast vrstiev	8
3	Skenovací elektrónový mikroskop - SEM (Scanning electron microscope)	11
3.1	Konštrukcia systému SEM	11
3.2	Interakcia elektrónov s pevnou látkou	13
4	Fokusaný iónový zväzok - FIB (Focused Ion Beam)	18
4.1	Konštrukcia systému FIB	18
4.2	Interakcia iónov s pevnou látkou	20
4.3	Dolet a dávka iónov	23
4.4	Odprašovanie materiálu iónovým zväzkom	24
4.5	Leptanie a depozícia iónovým zväzkom za súčasného vstrekovania plynu	26
4.6	Nežiaduce efekty	29
4.7	Aplikácie a využitie systému fokusovaného iónového zväzku	31
5	Transmisný elektrónový mikroskop - TEM (Transmission electron microscope)	33
5.1	Konštrukcia systému a zobrazovanie TEM	33
5.2	Dynamika rozptylu a zobrazovacie módy	34
5.3	Príprava vzoriek pre TEM	37
5.4	Príprava vzoriek pre TEM prostredníctvom FIB	38
5.5	Analytická elektrónová mikroskopia	40
6	Experimentálna časť práce	43
6.1	Experimentálne zariadenia a techniky	43
6.2	Postup prípravy lamely pre TEM technikou „Lift-out“ <i>in situ</i>	44
7	Výsledky a diskusia	50
7.1	Štúdium vzoriek vrstiev $Pt - CeO_2/HOPG$ so zameraním sa na rôzne ochranné vrstvy	50

7.2	Štúdium vzoriek vrstiev CeO_2 so zameraním sa na rôzne druhy substrátov	56
7.3	Štúdium vzoriek vrstiev CeO_2 so zameraním sa na rôzne hrúbky deponovanej vrstvy	64
7.4	Model rastu a morfológie vrstvy oxidu céru na uhlíkových substrátoch	74
8	Záver	76
	Literatúra	78

Kapitola 1

Úvod

V súčasnosti je upriamená veľká pozornosť na štúdium štruktúry a vlastností katalyzátorov. Do popredia sa dostávajú systémy nesených kovových častíc na oxidických podložkách. Vzácne kovy dispergované vo vrstvách oxidu nachádzajú uplatnenie v automobilovom priemysle, ako katalyzátory výfukových plynov alebo ako katalyzátory palivových článkov. Technologické aplikácie sú podmienené predovšetkým fyzikálno-chemickými vlastnosťami materiálu, ale taktiež výslednou morfológiou oxidických vrstiev.

Predmetom nášho záujmu sa stal oxid céru dopovaný platinou ($Pt - CeO_2$) ako nadviazanie na radu publikácií a predchádzajúce štúdium na KFPP. Tieto vrstvy vykazujú výraznú katalytickú aktivitu. Presná znalosť štruktúry vrstiev a jednotlivých krokov katalytického procesu môže napomôcť k ich ďalšiemu technologickému uplatneniu.

Táto práca sa venuje vrstvám ($Pt - CeO_2$) pripravených magnetronovým napašovaním. Pozornosť je upriamená na výber vhodného materiálu substrátu, ktorý môže ovplyvniť katalytickú aktivitu takto vytvoreného kompozitu. Štúdium je zamerané na morfológiu povrchu a módy rastu vrstiev oxidu céru.

Primárne overenie morfológie prebiehalo pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM). Pochopenie vzťahov medzi štruktúrou, chemickým zložením a vykazovanými vlastnosťami v atómovom meradle umožňuje transmisná elektrónová mikroskopia (TEM), ako moderný analytický nástroj. K príprave vzoriek pre TEM bola zvolená progresívna technika „Lift-out“ *in-situ* vykonávaná prostredníctvom fokusovaného iónového zväzku. Osvojenie si tejto metódy a optimalizácia parametrov prípravy boli kľúčovými krokmi práce. Informácia o kryštalickej štruktúre látky bola získaná transmisnou elektrónovou mikroskopiou s vysokým rozlíšením (HRTEM), chemické zloženie látky bolo určené energiovo-disperznou spektroskopiou (EDX) a spektroskopiou charakteristických energetických strát elektrónov.

Kapitola 2

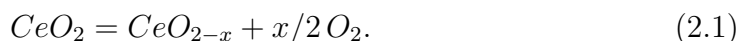
Súčasný stav poznania

Systémy oxidických vrstiev dopované kovovými časticami hrajú dôležitú úlohu vo viacerých technologických odvetviach. Široké uplatnenie nachádzajú v oblasti heterogénnej katalýzy (napr. v trojcestnej katalýze výfukových plynov), palivových článkoch, detekcii plynov či v mikroelektronických zariadeniach. Zložitá a zle definovateľná štruktúra reálnych systémov podnecuje štúdium modelových útvarov. To prispieva predovšetkým k pochopeniu jednotlivých krokov prebiehajúcich procesov a ich optimalizácii.

2.1 Oxidy céru

Cér je kovový chemický prvok patriaci do skupiny lanthanoidov, ktorý sa v zlúčeninách vyskytuje ako trojmocný (Ce^{3+}) alebo štvormocný (Ce^{4+}). Mocnosť súvisí s obsadením elektrónovej hladiny $4f$: pre trojmocný cér (Ce^{3+}) je hladina obsadená jedným elektrónom ($4f^1$), u štvormocného (Ce^{4+}) je neobsadená ($4f^0$). S kyslíkom vytvára oxidy, ktoré sa môžu nachádzať v dvoch stabilných stechiometriách: oxid céritý (Ce_2O_3) a oxid céričitý (CeO_2) [1]. Výsledná stechiometria je závislá na teplote a tlaku [2, 3].

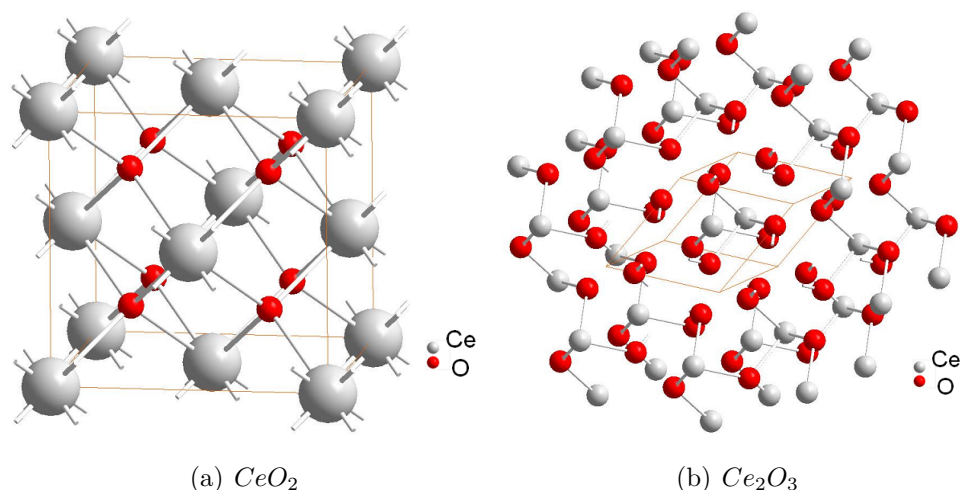
Jednou z najdôležitejších schopností oxidov céru je funkcia rezervoáru kyslíka. Táto vlastnosť je anglicky označovaná *oxygen storage capacity* (OSC) [3] a udáva množstvo uvoľneného kyslíka pri redukčnej reakcii. Redukcia (Ce^{4+}) na (Ce^{3+}) vedie k vytvoreniu kyslíkových vakancií na povrchu oxidu céru. Reakcia môže byť vyjadrená rovnicou:



Oxid céričitý kryštalizuje vo fluoritovej štruktúre (CaF_2), plošne centrovanej kubickej mriežke (FCC), zatiaľ čo oxid céritý má trigonálnu jednotkovú bunku [2]. Modely štruktúr CeO_2 a Ce_2O_3 sú graficky znázornené na obrázku 2.1.

Modifikáciou kubickej mriežky CeO_2 pridaním atómu vhodného kovu - aditíva (napr. Pd , Sn [1], Pt [5]), môžeme zvýšiť OSC a tým zlepšiť katalytickú aktivitu. To je konvenčne označované ako silná interakcia neseného kovu so substrátom - SMSI (z angl. *Strong Metal Support Interaction*) [3].

Redukčný proces je závislý na ploche povrchu materiálu oxidu céru. Objemová redukčná reakcia začína až po komplexnom ukončení povrchovej redukcie [3]. Preto je žiaduce, aby bol povrch oxidov céru čo najväčší. Túto požiadavku je možné splniť vytvorením poréznych štruktúr alebo veľmi dobre dispergovaných klastrov s veľkosťou niekoľkých nm.



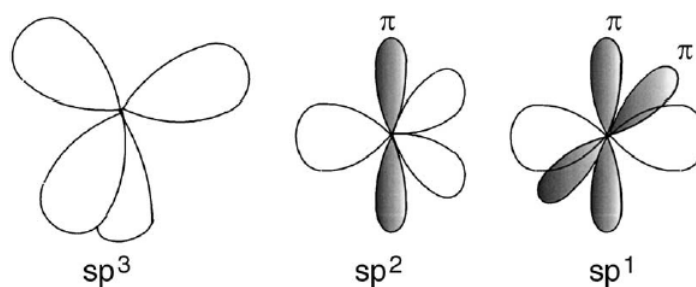
Obr. 2.1: Modely štruktúr oxidu céru [4].

2.2 Uhlíkové substráty

Ako bolo ukázané v [2], vlastnosti vrstiev oxidov závisia i na voľbe substrátu. Rada prác [5, 6] je venovaná oxidickým vrstvám deponovaných na uhlíkové materiály.

Charakteristickým rysom uhlíkových atómov je schopnosť vytvárať σ – alebo π – väzby. Tie súvisia so hybridizáciou atómových orbitálov sp^1 , sp^2 a sp^3 (bližší popis napr. v [7]). Zmeny v lokálnych väzbách spôsobujú rozličné fyzikálne a chemické vlastnosti.

Uhlík má schopnosť kryštalizovať ako diamant (sp^3 hybridizácia), alebo grafit (sp^2 hybridizácia). sp^3 hybridizácia spôsobí, že medzi každými štyrmi uhlíkovými atómami diamantu (usporiadanými do kubickej mriežky) pôsobia identické a veľmi silné väzby. Naopak tri orbitály sp^2 sú usporiadané v rovine (x, y), čím atómy uhlíku vytvoria grafénový plát. Grafit pozostáva zo série paralelných grafénových vrstiev, navzájom prepojených van der Waalsovými silami. Obecná kombinácia hybridizácií sp^1 , sp^2 a sp^3 dáva za vznik zložitým štruktúram (napr. fluerén, uhlíkové nanotrúbky) alebo neusporiadaným formám, obecné označovaných ako *amorfný uhlík* [7]. Na obrázku 2.2 vidíme schematicky zobrazené hybridizácie σ – a π – väzby.



Obr. 2.2: Hybridizácie uhlíku a príslušné väzby [8].

Vlastnosti amorfneho uhlíka závisia predovšetkým na pomere sp^3/sp^2 , tj. percentuálnom zastúpení atómov v stave sp^3 , ktorý ovplyvňuje mechanickú pevnosť materiálu. Pružnosť uhlíkových štruktúr je podmienená obsahom vodíka. Preto jednotlivé uhlíkové substráty môžu byť rozdelené nasledujúco:

Uhlíkové vrstvy neobsahujúce vodík

Sklený uhlík ((GC) z angl. *Glassy Carbon*) obsahuje veľké množstvo sp^2 oblastí, ktoré sú tvorené prepojenými prstencami. Tieto prepletené štruktúry podobné benzénovým jadram spôsobujú odlišné vlastnosti GC od grafitu. sp^3 hybridizácia má zanedbateľný vplyv na materiálovú charakteristiku. Hlavnou výhodou skleného uhlíku je tepelná a chemická odolnosť [9] a veľká hodnota modulu pružnosti [10].

Tetraedrický amorfny uhlík (*ta-C*) je vrstva bohatá na sp^3 stavy, s mechanickými vlastnosťami analogickými diamantu. K štúdiu mikroskopickej tetraedrickej štruktúry boli okrem difrakčných metód použité i simulácie metódami molekulárnej dynamiky [11].

Amorfny uhlík (*a-C*) je názov označujúci všetky uhlíkové filmy s prechodnými charakteristikami medzi GC a *ta-C*.

Uhlíkové vrstvy obsahujúce vodík

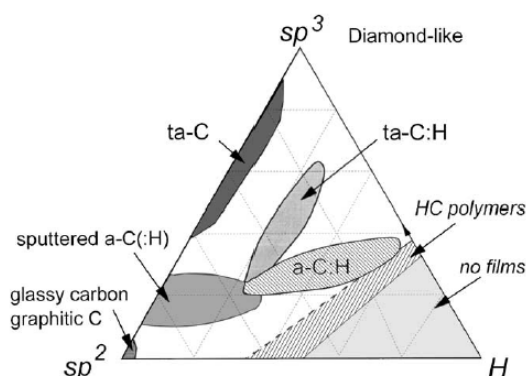
Tetraedrický hydrogenovaný amorfny uhlík((*ta-C:H*) je vrstva s obsahom vodíku 20 – 25% a pomerom $sp^3/sp^2 > 2$, z čoho vyplývajú vlastnosti podobné diamantu.

Diamantu-podobný uhlík ((DLC) z angl. *Diamond-like Carbon*) - ako už z názvu vyplýva, jedná sa o materiál so základnými rysmi podobnými diamantu (pomer $sp^3/sp^2 \sim 1$). DLC je polovodič s vysokou mechanickou tvrdosťou, chemickou inertnosťou a optickou transparentnosťou [8]. Štruktúra a vlastnosti boli skúmané viacerými metódami, napr. difrakčnými technikami [8], fotoelektrónovou spektroskopiou [12], a iné.

Grafitu-podobný uhlík ((GLC) z angl. *Graphite-like Carbon*) - pomer $sp^3/sp^2 < 0,5$ má za následok poddajnosť vrstvy a vlastnosti približujúce sa grafitu.

Polyméru-podobný uhlík ((PLC) z angl. *Polymer-like Carbon*) obsahuje veľké množstvo vodíka (>40%) a sp^2 fáza je organizovaná do retiazkovitej štruktúry.

Trojhranný diagram na obrázku 2.3 porovnáva zastúpenie sp^2 , sp^3 hybridizácie a obsah vodíka v jednotlivých amorfných uhlíkových materiáloch.



Obr. 2.3: Trojhranný diagram hybridizácií C a obsahu H [8].

2.3 Metódy prípravy tenkých vrstiev

Depozícia tenkých filmov bola v minulosti predmetom veľkého záujmu. Základné charakteristiky jednotlivých metód prípravy sú uvedené nižšie.

Depozičné techniky je podľa [13] možné rozdeliť do dvoch hlavných skupín podľa princípu vytvárania vrstvy na fyzikálne - PVD (z angl. *Physical Vapor Deposition*) a chemické metódy prípravy - CVD (z angl. *Chemical Vapor Deposition*).

Fyzikálne metódy (PVD) zahŕňajú techniky, pri ktorých dochádza k prenosu častíc zo zdroja alebo terča k substrátu, na ktorom sa vytvára deponovaná vrstva. Pri väčšine procesov nedochádza k chemickým reakciám medzi jednotlivými časticami.

Vyparovanie predstavuje najjednoduchšiu metódu tvorby vrstiev. Požadovaný materiál je pomocou ohrevu, prípadne privedením vysokého elektrického prúdu, uvedený do plynnej fázy. Substrát je lokalizovaný v primeranej vzdialenosti od zdroja tak, aby vyparené častice dopadli na substrát a vytvorili film.

Rýchlosť naparovania je závislá na type deponovaného materiálu, tlaku pár a teplote. Typicky prebieha depozícia vo vákuu ($10^{-3} - 10^{-10}$ Torr) [13]. Pri takto nízkom tlaku nedochádza ku kolízii medzi atómami a molekulami navzájom, ale k priamemu dopadu na substrát. Priamočiary transport častíc spôsobí, že oblasť, v ktorej je možné vytvoriť konformné pokrytie je relatívne malá. Ďalšou nevýhodou sú zmeny v chemickej kompozícii pri deponovaní zlúčenín a nerovnomerné vyparovanie jednotlivých elementov.

Epitaxia prostredníctvom molekulárnych zväzkov - označovaná MBE

(z angl. *Molecular Beam Epitaxy*), je špeciálny prípad vyparovania pre rast monokryštalických vrstiev. Proces je kontrolovaný viacerými systémami integrovanými do naparovacej komory, napr. difrakciou vysokoenergetických elektrónov - RHEED (z angl. *Reflection high energy electron diffraction*), fotoelektrónovou spektroskopiou - XPS (z angl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) a inými. Integrácia systémov je umožnená vďaka nízkemu tlaku pár, pri ktorom depozícia prebieha (typicky 10^{-10} Torr) [13].

Základom MBE je umiestnenie pevnej látky do cely (efúznej alebo Knudsenovej). Vyparované častice vytvárajú zväzky, tj. neinteragujú medzi sebou, ale sú priamo transportované k substrátu. Umiestnenie viacerých ciel do komory umožňuje súčasnú depozíciu rozličných materiálov.

Medzi hlavné výhody patrí predovšetkým vysoká kontrolovateľnosť, nízka rýchlosť procesu a veľká čistota prostredia, čím nevznikajú nežiadúce defekty vo vrstvách.

Naprašovanie je proces, pri ktorom sú častice terča uvoľnené nárazom vysokoenergetických iónov a transportované na substrát.

Základný princíp procesu môže byť popísaný nasledujúco: v komore je udržiavaný tlak inertného plynu, typicky argónu (Ar), rádovo 100 mTorr. Ten inicializuje plazmatický výboj. Terč a substrát slúžia ako elektródy, na ktoré je privedený jednosmerný prúd (označenie DC naprašovanie (z angl. *direct current*)). Prechodom elektrónov medzi elektródami dochádza k ionizácii argónového plynu. Ióny Ar^+ narážajú na katódu (terč), predávajú moment hybnosti časticiam, čím dochádza k ich uvoľneniu a transportu na anódu (substrát). Ak sa jedná o depozíciu nevodivého filmu, je ku generovaniu plazmatického výboja použitý striedavý elektrický prúd (označenie RF naprašovanie (z angl. *radio frequency*)) [13].

K zlepšeniu procesu boli vytvorené viaceré modifikácie naprašovania, napr. vytvorenie magnetického poľa pred terčom. To predlži dobu zotrvania elektrónov v tejto oblasti, čím dochádza k zvýšeniu pravdepodobnosti ionizácie pracovného plynu. Preto je možné znížiť privádzané napätie a tlak v komore. Táto metóda prípravy je označovaná ako *magnetronové naprašovanie*. Prídaním reaktívneho plynu do komory (napr. O_2) je možné získať *reaktívne naprašovanie*, pri ktorom dochádza k zmene zloženia vytváraného filmu.

Chemické metódy (CVD) sú univerzálnou technikou pre tvorbu vrstiev veľkého množstva chemických látok, preto zahŕňa širokú škálu procesov: redukciiu, oxidáciu, pyrolýzu, formovanie zlúčenín, disproporčné a reverzibilné prenosy a iné. Prchavé zlúčeniny deponovaného materiálu reagujú s daným plynom za vzniku stálej pevnej látky na substráte. Niektoré podmienky depozície pre dané elementy nájdeme napr. v [13].

2.4 Rast vrstiev

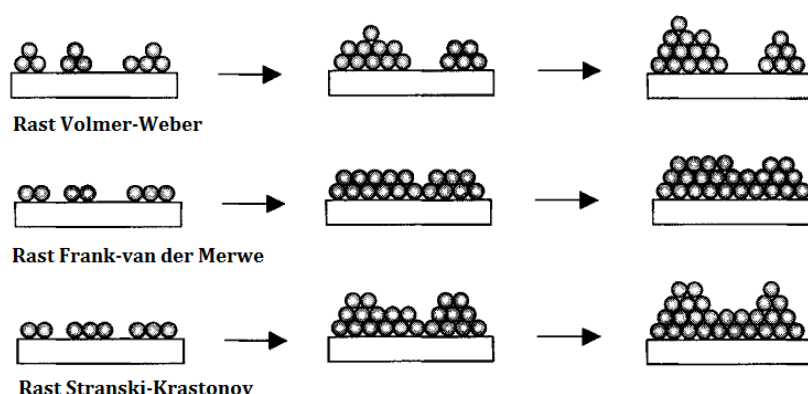
Vytváranie tenkých vrstiev zahŕňa proces nukleácie a rastu deponovaných častíc na povrchu substrátu. Nukleačný proces hrá obzvlášť dôležitú rolu vo výslednej kryštalinite a morfológii vytvorených filmov. V zjednodušenom modeli sú prvotné nukleačné jadrá závislé predovšetkým na zmene voľnej Gibbsovej energie (bližší popis napr. v [13]). V praxi je však veľmi významná interakcia medzi deponovanou vrstvou a substrátom. Na základe viacerých pozorovaní boli formulované tri modely nukleácie a počiatočného rastu:

1. Rast ostrovčekov (alebo *Volmer-Weber* rast) - k tomuto typu rastu dochádza, ak sú väzby medzi jednotlivými deponovanými časticami silnejšie ako medzi depozitom a substrátom. Často krát týmto spôsobom rastú kovy na

izolačných podložkách. Po dlhšej dobe depozície dochádza ku koalescencii ostrovčiek a vytvoreniu spojitého filmu.

2. Rast vrstvy po vrstve - z angl. (*layer-by-layer*) (alebo *Frank-van der Merwe* rast) - tento mód vytvárania depozitu je ovplyvnený silnou interakciou medzi substrátom a dopadajúcimi časticami. Predtým než dôjde k rastu druhej vrstvy je kompletne zformovaná prvá monovrstva deponovaného materiálu.
3. Rast kombinovaný (alebo *Stranski-Krastonov* rast) - jedná sa o prechodný spôsob rastu, pri ktorom dochádza k tvorbe kompletných vrstiev i samostatných ostrovčiek.

Jednotlivé spôsoby rastu sú znázornené graficky na obrázku 2.4.

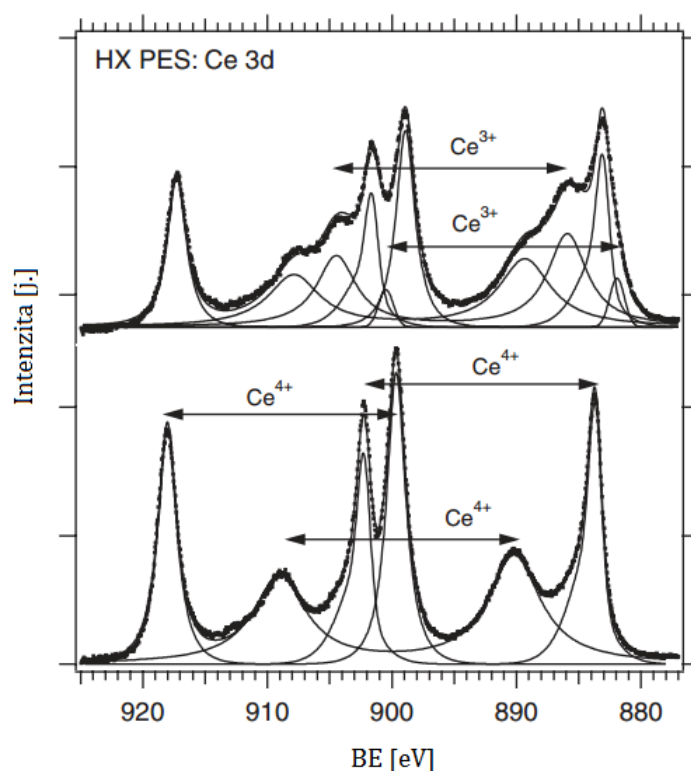


Obr. 2.4: Módy rastu tenkých vrstiev [13].

V súčasnosti existuje nepreberné množstvo publikácií zameraných na rast vrstvy oxidu céričitého, napr. [2, 3, 14]. Jedná sa o štúdium morfológie, elektrónových stavov a prípadných modifikácií prostredníctvom SEM, TEM [15], XPS, XRD [5], či EELS [16]. Taktiež sú skúmané tenké filmy deponované na rôzne substráty, napr. meď [17], kremík alebo uhlík [14]. Predmetom nášho záujmu sa stali vrstvy $Pt - CeO_2$ na kremíkových a uhlíkových substrátoch ako nadviazanie na predchádzajúce štúdium na KFPP.

V práci [14] bolo ukázané, že vrstvy $Pt - CeO_2$ vytvorené magnetronovým naprašovaním na uhlíkových nanotrúbkach (CNTs - carbon nanotubes) vykazujú veľkú hrubosť povrchu. Naproti tomu naprášený film na rovnom kremíkovom substráte vytvára povrch relatívne hladký. Rozdiely v týchto vzorkách sa prejavujú i v elektrónovom stave céru pozorovanom prostredníctvom XPS. Pre tenké vrstvy na uhlíkových materiáloch dochádza v oblasti substrátu k silnej redukcii céru z Ce^{4+} na Ce^{3+} a s postupným nárastom hrúbky vrstvy oxidu céru je zároveň pozorovaný nárast céru stechiometrického. U vrstiev CeO_2 na kremíku síce k miernej redukcii v mieste rozhrania depozit-substrát dochádza, avšak so zväčšujúcou sa hrúbkou vrstvy oxidu céru tento efekt rýchlejšie vymizne. Príklady spektier Ce 3d typických pre stechiometrický CeO_2 a redukovaný oxid céru sú znázornené na obrázku 2.5.

I iné práce poukazujú na jav redukcie a zmenu stechiometrie oxidu céru [17]. Jedná sa o redukciiu céru v blízkosti medeného povrchu zaznamenanú metódou



Obr. 2.5: Spektrum Ce 3d stechiometrického (dole) a nestechiometrického (hore) oxidu céru [18].

EELS z pomerov intenzitných pík $Ce\ M_4$ a M_5 pre Ce^{4+} a Ce^{3+} . Zatiaľ čo v oblasti substrátu je väčšie zastúpenie Ce^{3+} , pri povrchu narastá množstvo Ce^{4+} .

Ak do týchto úvah zahrnieme platínu, dostávame zložitý komplexný systém. Pt sa vo vrstve $Pt - CeO_2$ nachádza v dvoch stavoch, Pt^{2+} a Pt^{4+} [14]. Pri analýze vzoriek $Pt - CeO_2/CNTs$ pomocou HRTEM boli identifikované kryštály, ktoré odpovedajú CeO_2 . Niektoré medzirovinné vzdialenosti sa tiež zhodujú so zlúčeninami s platínou - Pt_5Ce , Pt_2Ce [14].

Keďže sa jedná o viaczložkový systém, nemusí byť materiálové rozhranie ostré, ale môže dochádzať k vzniku rôznych zlúčenín, modifikáciám elektrónovej štruktúry, či tvorbe defektov.

Kapitola 3

Skenovací elektrónový mikroskop - SEM (Scanning electron microscope)

Skenovací elektrónový mikroskop, tiež označovaný ako rastrovací, prípadne riadkovací, je rozšíreným zariadením určeným primárne k zobrazovaniu povrchu materiálov. Hlavnou výhodou je relatívne veľká hĺbka ostrosti, v dôsledku ktorej je možné i na dvojrozmerných snímkach nájsť určitý trojrozmerný aspekt. Vďaka zobrazovaniu povrchu objemovej vzorky, odpadá časovo náročná príprava preparátu v porovnaní s transmisnou elektrónovou mikroskopiou.

3.1 Konštrukcia systému SEM

Hlavným komponentom elektrónového mikroskopu je elektrónové delo. Jeho základom je zdroj elektrónov, teda katóda, na ktorú je privedený vysoký negatívny potenciál a komora urýchľujúca elektróny [19]. Na základe odlišného fyzikálneho princípu emisie elektrónov rozlíšujeme tieto zdroje:

Termoemísna katóda - pracuje na princípe termoemisie, tj. uvoľnenia elektrónu do vákua v dôsledku ohrevu pevnej látky.

Ako zdroj je najčastejšie používaný volfrámový hrot žhavený priloženým jednosmerným prúdom na teplotu približne 2700 K. Pri tejto teplote sú elektróny z Fermiho hladiny schopné prekonať potenciálovú bariéru, ktorej výška je rovná výstupnej práci materiálu. Výhodou volfrámu je chemická stabilita a nízky tlak pár i pri vysokých teplotách. Na druhú stranu je však krátka životnosť vlákna (približne 100 hodín) značne obmedzujúcim prvkom.

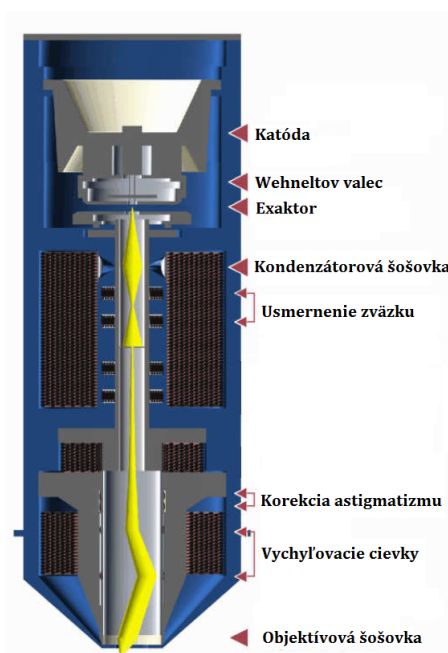
Iným materiálom používaným pri výrobe katódy je bórid lantánový (LaB_6), ktorého veľkou prednosťou je nízka hodnota výstupnej práce ($\phi_{LaB_6}=2,7$ eV, $\phi_W=4,5$ eV), teda i nižšia teplota potrebná k uvoľneniu prúdu elektrónov a väčšia stabilita pri teplotných rozdieloch. Žiaľ, v kombinácii s kyslíkom je jedovatý, čím vzniká nezbytnosť lepšieho vákua v mieste tubusu [20].

Schottkyho katóda - využíva Schottkyho efekt, tj. zníženie potenciálovej bariéry pomocou veľkého elektrostatického potenciálu priloženého na katódu.

Katóda tvorená volfrámovým hrotom je pokrytá tenkou vrstvou oxidu zirkonatého (ZrO) so zreteľom na minimalizáciu výstupnej práce ($\phi_{ZrO}=2,8\text{ eV}$). Zahriatie materiálu na teplotu 1800 K inicializuje emisiu elektrónov. Mikroskopy s týmto typom katódy sú často krát označované ako FEG (field emission gun) [21], avšak je potrebné poznamenať, že sa nejedná o pravú poľnú emisiu, ale o poľom podporovanú emisiu elektrónov.

Autoemisná katóda - pri dostatočnom zvýšení elektrostatického potenciálu na hrote dochádza k zmenšeniu výšky potenciálovej bariéry a uvoľňovaniu elektrónov prostredníctvom javu kvantovo - mechanického tunelovania (bližší popis napr. [20, 22]).

Pravdepodobnosť prechodu elektrónu bariérou je pre volfrámový hrot s elektrostatickým poľom na povrchu 10^9 V/m približne 10^{-2} . Takýto zdroj elektrónov môže pracovať pri izbovej teplote, preto je táto katóda niekedy označovaná ako studená poľná katóda. Keďže nedochádza k ohrevu volfrámu a jeho vyparovaniu, je životnosť katódy niekoľko mesiacov, prípadne rokov. Napriek tomu, k dosiahnutiu potrebnej stability vyžaduje tento druh emisie ultra-vysoké vákuum (UHV), čo značne predražuje celý systém [19].



Obr. 3.1: Tubus skenovacieho elektrónového mikroskopu [21].

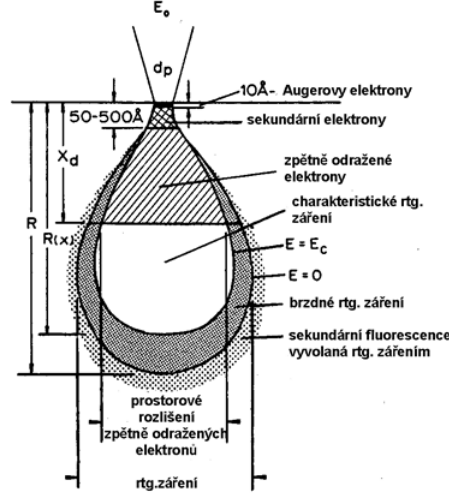
Schematická stavba skenovacieho elektrónového mikroskopu je znázornená na obrázku 3.1. Za katódou je umiestnený Wehneltov valec, elektróda, ktorej základnou funkciou je kontrola emisného prúdu. Zvýšením hodnoty negatívneho potenciálu dochádza k redukcii oblasti, z ktorej sú emitované elektróny a k zníženiu hodnoty emisného prúdu [20]. Ďalšou zaradenou elektródou je exaktor s kladným

Elektrónová osvetľovacia sústava je tvorená radou elektromagnetických šošoviek, ktorých funkcia je analogická ako v optickom mikroskope, tj. fokusácia zväzku na vzorku (kondenzorová šošovka) a tvorba obrazu (objektívová šošovka). Sú zložené z elektromagnetických cievok a pólových nástavcov vyrobených z magneticky mäkkého železa. Zväčšenie šošoviek je možné meniť alteráciou prúdu pretekajúceho cievkami. Obraz tvorený zobrazovacou sústavou podlieha vadám - sférická vada je určená tvarom a spracovaním šošovky, chromatická vada vzniká z nestability urýchľovacieho napätia, astigmatizmus (eliptický obraz bodového zdroja) môže byť korigovaný zaradením oktapólových kompenzačných šošoviek.

Výstupný obraz je generovaný digitálne, počítačovo kontrolovanými obvodmi. Vďaka synchronizácii detekovaného signálu a primárneho zväzku elektrónov je určená presná pozícia (x,y) každého pixelu, čo poskytuje možnosť jednoduchej práce s obrazom [19].

Pri dopade vysokoenergetických elektrónov na objemový materiál môže dôjsť ich absorpcii alebo odrazu vzorkou. K porozumeniu a správnej interpretácii obrazu získaného elektrónovou mikroskopiou musíme skúmať povahu týchto procesov.

13



Obr. 3.3: Znázornenie excitačného objemu a interakcie primárných elektrónov s látkou [19].

Pri interakcii primárných elektrónov so vzorkou dochádza k nasledujúcim javom:

Pružná zrážka - malý zlomok primárných elektrónov je elasticky odrazený na atómovom jadre pod uhlom väčším ako 180° s minimálnou stratou počiatočnej energie. Tieto častice sú označované ako spätne odražené elektróny (BSE - backscattered electrons).

Kinematika odrazu môže byť popísaná zákonmi klasickej mechaniky pre pružnú zrážku dvoch gúľ, v tomto prípade elektrónu a jadra atómu. Aplikovaním zákona zachovania energie na systém dostávame:

$$\frac{mv_0^2}{2} = \frac{mv_1^2}{2} + \frac{MV^2}{2}, \quad (3.1)$$

kde v_0 a v_1 reprezentujú rýchlosť elektrónu pred a po zrážke, V je rýchlosť jadra po zrážke, m označuje hmotnosť elektrónu a M hmotnosť jadra. V dvojrozmernom prípade je zákon zachovania hybnosti vyjadrený nasledujúcimi rovnicami:

$$mv_0 = mv_1 \cos \theta + MV \cos \phi, \quad (3.2)$$

$$0 = mv_1 \sin \theta - MV \sin \phi, \quad (3.3)$$

kde θ a ϕ sú uhly odrazu elektrónu a jadra, za predpokladu kolmého dopadu elektrónu na látku. Úpravou rovníc (3.1), (3.2) a (3.3) získame vyjadrenie pomeru straty energie (E) k primárnej energii elektrónu (E_0) ako

$$\frac{E}{E_0} = \frac{m}{M} \left[1 + \left(\frac{v_1}{v_0} \right)^2 - 2 \frac{v_1}{v_0} \cos \theta \right]. \quad (3.4)$$

Veľkosť energie prenesenej na jadro pre maximálny odraz elektrónu $\theta = 180^\circ$ tvorí iba 0,2% z primárnej energie elektrónu, preto je táto interakcia označovaná ako elastická (pružná) [20].

Účinný prierez je pre veľké uhly odrazu úmerný atómovému číslu ako Z^2 , čím získame veľký intenzitný kontrast pre prvky z opačných častí Mendelejevovej tabuľky. BSE sú s výhodou používané k zobrazeniu chemického zloženia vzorky. Hĺbka, z ktorej táto informácia pochádza, odpovedá desiatkam až stovkám nanometrov (pre energie primárneho zväzku približne 3 kV). Keďže nedochádza k veľkým stratám primárnej energie, elektróny majú dostatočnú energiu k opusteniu vzorky i z väčšej hĺbky.

K detekcii BSE je používaný scintilátor alebo polovodičový detektor, ktorý je umiestňovaný do dráhy elektrónov, tj. pod šošovku objektívu. V dôsledku malého počtu BSE je signál slabší a zatažený šumom. Preto sú na citlivosť detektoru kladené väčšie požiadavky.

Nepružná zrážka - je typická predávaním energie. K tomuto typu interakcie dochádza pri kolízii primárneho elektrónu s elektrónovým obalom vzorky. Dopadajúci elektrón predá svoju energiu elektrónu nachádzajúcemu sa na vonkajšej hladine atómu. Časť tejto energie sa spotrebuje na uvoľnenie elektrónu z väzby a zvyšok na kinetickú energiu elektrónu, čím mu je umožnené opustiť látku ako sekundárny elektrón (SE - secondary electron).

Kinematika interakcie je popísaná analogickými vzťahmi ako pre pružnú zrážku. Keďže sa jedná o kolíziu elektrón-elektrón, platí $M = m$ a rovnica (3.4) sa redukuje na

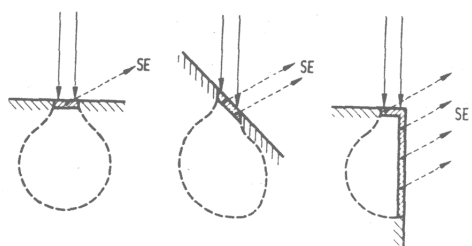
$$\frac{E}{E_0} = 1 + \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2 - 2\frac{v_1}{v_0} \cos \theta. \quad (3.5)$$

Pri tomto type zrážok je úbytok energie primárneho elektrónu omnoho väčší ako pri elastických kolíziách. V extrémnom prípade, kedy $v_1 = 0$ je $E_0 = E$, tj. dopadajúci elektrón predá všetku svoju energiu elektrónu vzorky. Ten môže ihneď opustiť látku, prípadne interagovať s ďalšími elektrónmi v materiáli, čím spôsobí zrážkovú kaskádu. Počet uvoľnených SE na jeden primárny elektrón je označovaný ako výťažok (δ), ktorého hodnota je v rozpätí 0,1 - 10. Závisí na chemických vlastnostiach vzorky, energii primárnych elektrónov a uhle zväzku primárnych elektrónov a vzorky (ϕ) [19, 20]. Teda

$$\delta(\phi) = \frac{\delta(0)}{\cos \phi}. \quad (3.6)$$

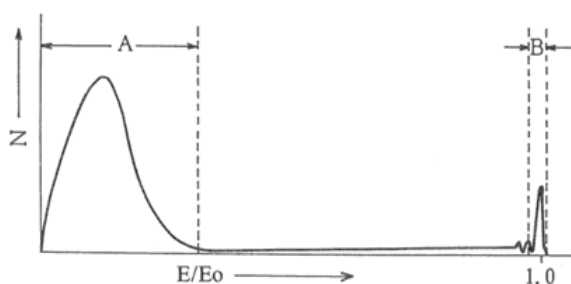
Táto rovnica matematicky vyjadruje efekt označovaný ako hranový jav, pri ktorom dochádza ku generovaniu väčšieho množstva SE z oblastí vzorky s nerovným povrchom (viď obr. 3.4). Tieto oblasti sa následne javia svetlejšie oproti rovnému povrchu.

V dôsledku neelastických zrážok je veľká časť primárnej energie spotrebovaná na uvoľnenie elektrónov z väzieb. Porovnanie hodnoty energie SE a BSE je graficky znázornené na obrázku 3.5. Úniková hĺbka, z ktorej sú sekundárne elektróny generované, je v rozpätí 1-2 nm. Z tohto dôvodu je



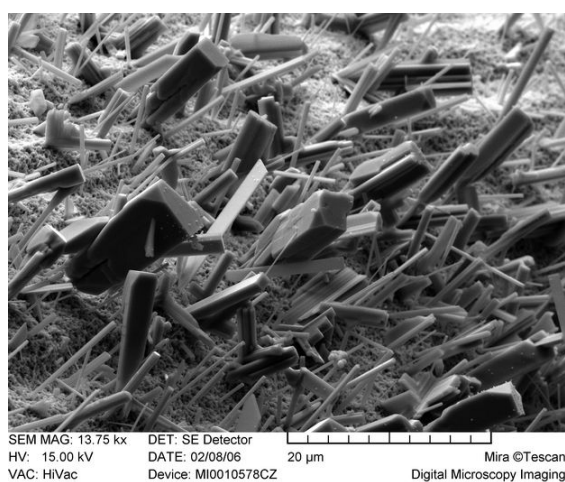
Obr. 3.4: Princíp hranového javu [19].

detektorom SE zaznamenaná aj malá zmena morfológie povrchu pozorovaného materiálu, čím je poskytnutý predovšetkým topografický kontrast vzorky.

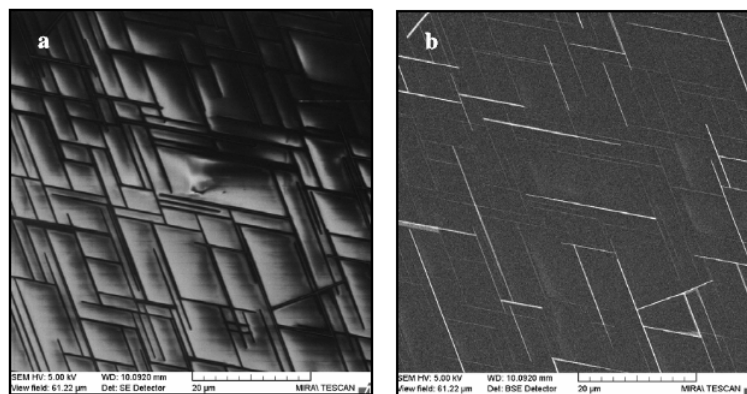


Obr. 3.5: Energetické spektrum elektrónov uvoľnených pri interakcii primárneho zväzku so vzorkou (A - sekundárne elektróny, B - spätne odrazené elektróny) [19].

Umiestnenie detektora SE je asymetrické vzhľadom k tubusu mikroskopu, čím je dosiahnutý určitý trojrozmerný aspekt na dvojdimenzionálnom obraze (viď obr. 3.6). Viditeľný rozdiel v snímkach tvorených SE a BSE je ilustrovaný na obrázku 3.7.



Obr. 3.6: Trojdimenzionálny aspekt na dvojrozmernom obraze [21].



Obr. 3.7: Porovnanie snímok vytvorených sekundárnymi (a) a späťne odrazenými (b) elektrónmi [23].

Pokiaľ dôjde k vyrazeniu SE z atómu vzorky, môže byť inicializovaný proces prechodu atómu s chýbajúcim elektrónom zo vzбудeného stavu do základného za súčasného uvoľnenia energie prostredníctvom

1. *röntgenového žiarenia* - na tomto jave je založená analýza materiálového zloženia vzorky, energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia (EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Táto metóda je radená k analytickej elektrónovej mikroskopii a bude diskutovaná v ďalších kapitolách.
2. *emisie Augerových elektrónov*, prostredníctvom ktorých môže byť určované prvkové zloženie látky. Jedná sa o značne povrchovú metódu (úniková hĺbka Augerových elektrónov je iba niekoľko Å), ale v dôsledku slabého signálu nie je táto metóda často užívaná v elektrónovej mikroskopii.
3. *vyžiarovania fotónu*.

Kapitola 4

Fokusovaný iónový zväzok - FIB (Focused Ion Beam)

Záujem dnešných vedeckých a inžinierskych výskumov je nepochybne upravený na oblasť nanotechnológií: zobrazovanie, manipuláciu, tvorbu a aplikáciu systémov v nanometrovej škále. Jedným z dôležitých nástrojov k úspešnému zvládnutiu týchto výziev je systém fokusovaného iónového zväzku (FIB). Technológia ponúka neprekonateľné možnosti priamej depozície alebo odstránenia materiálu v mikro- a nano- škále, skombinované so zobrazovacou schopnosťou podobnou skenovacímu elektrónovému mikroskopu (SEM). Prístroj je výsledkom výskumu prebiehajúceho na zdroji iónov tzv. liquid-metal ion source (LMIS), ktorý zostrojil Krohn et al. (1961) [24]. Systémy využívajúce fokusovaný iónový zväzok boli komerčne vyrábané od začiatku 80-tych rokov a našli uplatnenie najmä na poli polovodičového priemyslu.

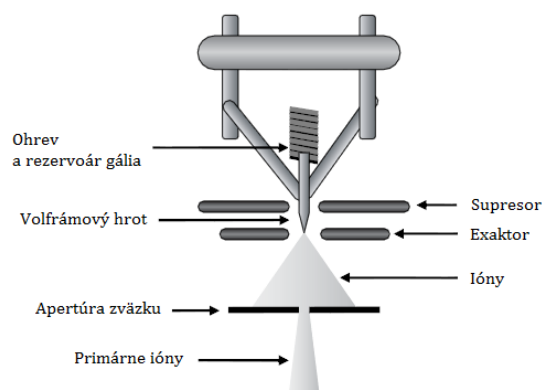
Základným princípom systému FIB je produkcia a usmernenie prúdu vysokoenergetických ionizovaných atómov relatívne masívneho prvku a jeho fokusácia na povrch vzorky. Prostredníctvom toku iónov sú umožnené základné funkcie FIB: zobrazovanie, odprašovanie, implantácia a depozícia, ktoré budú detailnejšie diskutované v nasledujúcich kapitolách.

4.1 Konštrukcia systému FIB

Možnosti zariadenia FIB sú značne podmienené vlastnosťami zdroja iónov. Ako už bolo spomínané vyššie, jedná sa o zdroj LMIS, tj. uvoľňovanie iónov z kovu v kvapalnom stave. Základná stavba takejto trysky je zobrazená na obrázku 4.1.

Rezervoár atómov ťažkých kovov (typicky gália) je zahriaty na vysokú teplotu a následne atómy kovu stekajú po volfrámovom hrote s polomerom špičky $2 - 5 \mu m$. Typicky používané gálium má radu výhod. Jednou z najpodstatnejších je nízka teplota topenia, ktorá zabezpečí kvapalné gálium počas doby chodu mikroskopu a tiež minimalizuje interdifúziu gália s volfrámovým hrotom. Druhou výhodou je pomerne vysoká hmotnosť gáliových častíc, dostatočná k odstráneniu i ťažších prvkov zo vzorky, avšak nie natolko veľká, aby došlo k jej okamžitej deštrukcii. Ďalšou výhodou je malá prchavosť materiálu pri teplote topenia, čo znamená nízku spotrebu materiálu a dlhú životnosť iónového zdroja, približne $400 \mu A \cdot hod./mg$. Významná je aj nízka tenzia pár gália.

Na volfrámový hrot je privedený kladný elektrický potenciál, ktorý sformuje



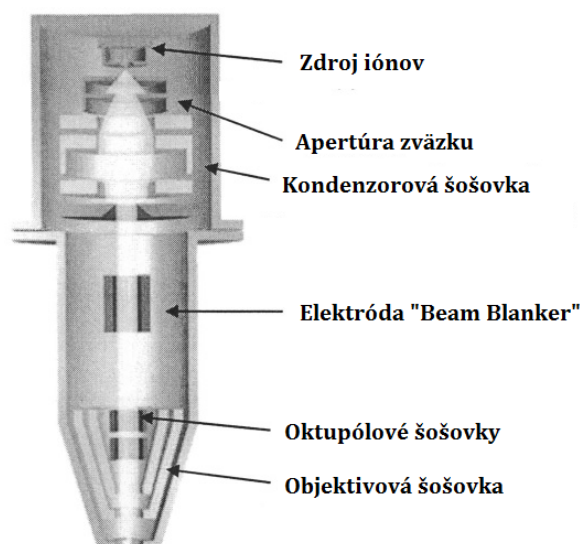
Obr. 4.1: LMIS [25].

kvapalné gálium do bodového zdroja s priemerom $2 - 5 \text{ nm}$ nazývaného *Taylorov kužeľ* (Taylor cone). Kónický tvar je výsledkom rovnováhy povrchového napätia a elektrostatickej sily. Tesne pred volfrámovým hrotom je koncentricky umiestnená prstencová elektróda so záporným potenciálom (-6 kV) nazývaná exaktor. Silné elektrické pole (10^8 V/m) vytvorené potenciálovým rozdielom medzi hrotom a exaktorom spôsobí, že gálievé častice sú vytrhnuté zo špičky Taylorovho kužeľa, ionizované a následne urýchlené pozdĺž tubusu. Prúdová hustota iónov (rádovo 10^8 A/cm^2) je označovaná ako exaktrakčný prúd. Ten je regulovaný nie len exaktorom, ale aj supresorom, tj. elektródou umiestnenou medzi hrotom a exaktorom na kladnom potenciáli $+2 \text{ kV}$. Nastavovanie napätia na supresore mení ekstrakčný prúd, čo znamená jeho reguláciu bez zmien napätia na exaktore. To spôsobuje nelineárnu volt-ampérovú charakteristiku zdroja LMIS [25].

Ióny extrahované z LMIS sú urýchlené potenciálovým spádom pozdĺž aparátu. Urýchľujúce napätie je typicky $5 - 30 \text{ keV}$. Schéma tubusu je znázornená na obrázku 4.2. Systém obsahuje spravidla dve šošovky - kondenzorovú a objektívovú. Kondenzorová šošovka formuje sondu a objektívová fokusuje zväzok iónov na povrch vzorky. K ďalším úpravám zväzku, prímeru stopy lúča a prúdu iónov, slúžia apertúry radené pozdĺž tubusu. Prúd zväzku sa môže pohybovať od niekoľkých pA až po vysoké prúdy $20-30 \text{ nA}$ v závislosti na funkcii lúča. Elektróda, anglicky označovaná ako „*Beam blanker*“, vychýli zväzok z centra tubusu do Faradayovej kletky umiestnenej pod elektródou, čím zamedzí nechcenému dopadu iónov na vzorku. Cylindrické oktapólové šošovky napomáhajú konečnej úprave zväzku a potlačeniu stigmatických vad [21].

Pri interakcii iónového zväzku s atómami vzorky dochádza k emitácii sekundárnych elektrónov (SE), späťne odrazených elektrónov (BSE) a sekundárnych iónov (SI). Obecnne je počet SE generovaných jedným dopadajúcim iónom $10 - 1000$ krát vyšší, než počet SI, preto sú s výhodou využívané k zobrazovaniu povrchu práve elektróny. Detektory elektrónov sú analogické ako v skenovacom elektrónovom mikroskope a rozlišovacia schopnosť sa pohybuje pod 10 nm . Snímky ponúkajú topografický a čiastočne i materiálový kontrast.

Napriek tomu, že obraz SE poskytuje informáciu o chemickom zastúpení prvkov, je tento materiálový kontrast jednoduchšie pozorovateľný prostredníctvom sekundárnych iónov. Zatiaľ čo SE dávajú jednotne dobrú hĺbku ostrosti, SI reflektujú selektívnu hĺbku ostrosti v závislosti na rozdielnom materiáli a štruktúre snímaného povrchu. Zároveň môže byť získaná informácia o veľkosti a orientá-



Obr. 4.2: Tubus systému fokusovaného iónového zväzku [24].

cii kryštálov, pretože interakcia iónu s atómom látky závisí i na orientácii danej štruktúry. Tento efekt je známy ako kanálovací kontrast. Je dôležité poznamenať, že pri procese zobrazovania pomocou FIB dochádza kontinuálne k odprašovaniu materiálu zo vzorky, preto je vhodné zvoliť nízky prúd zväzku ($< 100 \text{ pA}$).

Detekčné metódy SI spadajú do dvoch kategórií: mód mikrosondy a mikroskopický (alebo priamy) mód. Mikrosondový mód je analogický procesu používanom v SEM: zväzok primárnych iónov rastruje po vzorke, pričom signál SI je synchronne detekovaný. Kľúčovým rozdielom je, že na mriežku detektoru je privedené vysoké negatívne napätie, aby odrazila SE i BSE a pritiahla iba pozitívne ióny. Typicky je obraz tvorený všetkými detekovanými pozitívnymi iónmi bez ohľadu na ich hmotnosť. Sofistikovanejším zariadením je systém FIB využívajúci hmotnostne rozlíšené zobrazovanie. V kombinácii s hmotnostnou spektroskopiou sekundárnych iónov (SIMS - Secondary ion mass spectroscopy) umožňuje chemickú analýzu vzorky s odpovedajúcou prvkovou mapou. V alternatívnom mikroskopicom alebo priamom móde nedochádza k vytváraniu obrazu prostredníctvom rastrovania, ale opiera sa o elektrostatické šošovky v tubuse sekundárnych iónov. Pri tomto procese je najčastejšie používaná mikrokanáľková doštička pripojená na fosforeskujúcu obrazovku. Výsledný obraz je zachytený vysokocitlivou CCD kamerou. Alternatívou môže byť priamy detektor iónového obrazu ako rezistívny anódový snímač (RAE). Rozlíšenie mikroskopického módu je limitované intenzitou elektrického poľa elektrostatických šošoviek na $1 \mu\text{m}$ [25].

4.2 Interakcia iónov s pevnou látkou

Schopnosť zobrazovať, odprašovať a deponovať materiál s použitím FIB závisí na interakcii iónov s látkou. Pri dopade energetických iónov na vzorku dochádza ku kolízii s atómami materiálu. Táto zrážka je obecné zložitým viaczložkovým problémom, pretože každý atóm pozostáva z jadra a elektrónového obalu. Napriek tomu, interakcie iónu s jadrom a interakcie iónu s elektrónom môžu byť riešené separatívne, vzhľadom k veľkému hmotnostnému rozdielu jadra a elektrónového

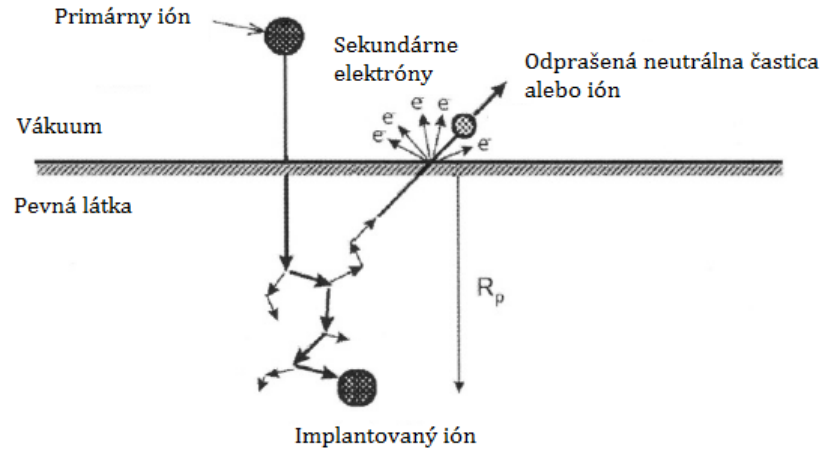
obalu. Prvá zmienená zrážka sa nazýva elastická, interakcia s elektrónovým obalom sa nazýva neelastická.

V dôsledku zrážkových procesov dochádza k stratám energie dopadajúcich iónov. Počas nukleárnej kolízie je moment dopadajúceho iónu prenášaný na atóm terča. Pri interakcii s elektrónovým obalom je výsledkom excitácia a ionizácia elektrónov. Úbytky energie iónu pri neelastických zrážkach však nie sú dominantné a v nasledujúcich úvahách ich nebudeme uvažovať. Diskusia venovaná tejto problematike je uvedená napr. v [25].

Ak je atóm látky vyrazený zo svojej pozície dopadajúcim iónom, môže dôjsť v materiáli k zrážkovej kaskáde, t.j. k pohybu veľkého množstva častíc na základe predávania momentu hybnosti. Schematický diagram interakcie iónu s látkou je na obrázku 4.3. Samotná povaha kaskádového javu závisí na pomere atómových hmotností iónu (M_1) a častíc terča (M_2) a na veľkosti primárnej energie iónu (E_0). Podľa týchto hodnôt môžeme klasifikovať zrážkové kaskády nasledujúco:

1. $M_1 \ll M_2$ alebo E_0 je nízka - vyrazené atómy nemajú dostatočnú energiu na generovanie kaskádového javu,
2. $M_1 = M_2$ alebo E_0 je dostatočná - dochádza k vytvoreniu lineárnej kaskády,
3. $M_1 \gg M_2$ alebo E_0 je vysoká - dochádza k premiestňovaniu veľkého množstva atómov.

Systém FIB typicky pracuje v 2. a 3. type režimu kaskádového javu.



Obr. 4.3: Interakcia iónov s pevnou látkou [24].

Základným zjednodušeným modelom pre stratu energie iónu pri interakcii s pevnou látkou je klasický dvojzložkový systém zrážky pevných gúl (ión - atóm). Za užitia zákona zachovania hybnosti v centre ťažiskového súradného systému je možné energiu prenesenú na atóm terča vyjadriť ako

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2}, \quad (4.1)$$

kde θ je uhol vyjadrujúci zmenu smeru pohybu iónu. Je daný počiatočným ťažiskom energie $E_c = E_0 M_2 / (M_1 + M_2)$, potenciálom $V(r)$ a parametrom zrážky p ako

$$\Theta = \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{p \, dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_c} - \frac{p^2}{r^2}}}, \quad (4.2)$$

kde r_{min} je vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia sa častíc počas zrážky. Parameter dopadu alebo odrazu p vyjadruje efektívnu vzdialenosť „kolízie“ medzi dvoma atómami. Vzhľadom k faktu, že atómy sa pri interakcii v skutočnosti nedotýkajú, je tento parameter definovaný ako kruhová oblasť πp^2 v okolí jadra. Spôsob, akým energetické atómy interagujú s mriežkou stacionárnych atómov môže byť popísaný potenciálnou energiou dvojčasticového systému s líšiacou sa vzdialenosťou medzi ich centrami.

Ziegler, Biersack a Littmark (ZBL) optimalizovali potenciálovú funkciu pôvodne odvodenú Linhardom, Schraffom a Schiottom (LSS). Výsledkom bolo celkové analytické vyjadrenie tzv. *univerzálnej tieniacej funkcie* $\phi(R)$, ktorá slúži k modelovaniu medziatómových potenciálov, pomocou vzťahu

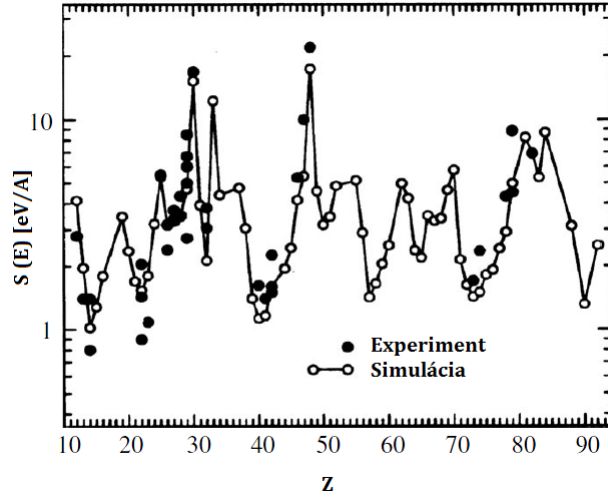
$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{aR} \phi(R), \quad (4.3)$$

kde $R = r/a$ je redukovaná medziatómárna vzdialenosť (r je vzdialenosť dvoch častíc, a je funkcia závislá na Bohrovom polomere a_B a relatívnom atómovom čísle oboch častíc Z). Strata energie na jedno rozptylové centrum $S(E)$ je potom daná ako

$$S(E) = \int_0^{\infty} T(E, p) 2\pi p \, dp. \quad (4.4)$$

Mimo analytický popis interakcie iónov s látkou vznikol rad modelov založených na simulácii Monte Carlo (MC), ktorá sa spolieha na štatistickú alebo náhodnú povahu javov. Modely prenosu energie tohto druhu sú postavené na lineárnej superpozícii náhodných udalostí a krokov. Pri procese lineárnej zrážkovej kaskády sú energetické úbytky považované za výsledok rady nekorelovaných binárnych kolízií a vyplývajúce javy teda môžu byť modelované počítačovými metódami simulácie Monte Carlo.

Jedným z najrozšírenejších a voľne dostupných modelov je programový balík SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), ktorý vytvoril Ziegler et al. (2003). Obsahuje podsystém TRIM (Transport of Ions in Matter), ktorý je efektívne používaný k fyzikálnemu modelovaniu finálneho priestorového rozdelenia iónov v jednoduchom alebo komplexnom materiáli terča. Zároveň sú generované údaje spojené so stratou energie iónov, napríklad hĺbka implantácie iónu, priemerný výťažok odprášených častíc na jeden dopadajúci ión, priemerný energetický úbytok. Na obrázku 4.4 je zobrazená strata energie $S(E)$ pre dané atómové číslo ($Z = 1 - 92$) určená simuláciou i z experimentálnych hodnôt. Argónový zväzok dopadal kolmo na látku s energiou 10 keV.



Obr. 4.4: Závislosť straty energie $S(E)$ na atómovom čísle látky (Z) stanovenej TRIM výpočtom i experimentálne [25].

4.3 Dolet a dávka iónov

Zavedme niekoľko termínov konvenčne používaných pri popise informácií získaných z interakcie iónu s pevnou látkou. Začneme s definíciami pojmov aplikovaných na jeden ión.

Dolet (R), popísaný rovnicou

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{\frac{dE}{dx}} = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{NS(E)}, \quad (4.5)$$

je charakterizovaný ako dĺžka trasy, ktorú ión urazí pri pohybe v látke. Je nepriamo úmerný výkonu potrebnému k zastaveniu iónu $S(E)$, pre ktorý platí:

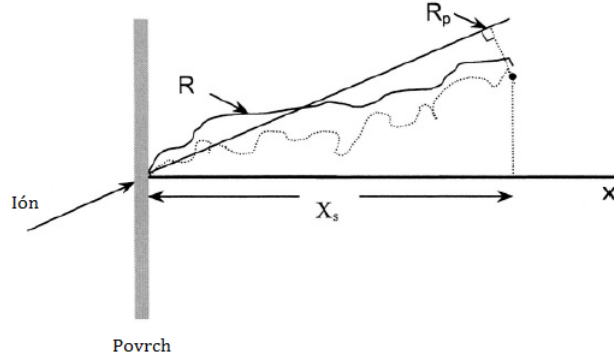
$$S(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (4.6)$$

kde N je atómová hustota. Výkon potrebný k zastaveniu iónu môže byť uvažovaný ako strata energie na jedno rozptylové centrum.

Penetračná hĺbka (X_s) je definovaná ako kolmý priemet doletu iónu. Pokiaľ dopadá daný ión kolmo k povrchu, je veľkosť penetračnej hĺbky rovná *pozdlžnemu priemetu doletu* R_p , tj. $X_s = R_p$. Hodnota pozdlžneho priemetu doletu je častejšie používaná pri priestorovej distribúcii iónov v látke, zatiaľ čo penetračná hĺbka je uvažovaná pri implantácii iónov do bočných stien danej štruktúry. Rozdielne chápanie týchto pojmov je ilustrované na obrázku 4.5.

Pojmy vzťahujúce sa k iónovému zväzku ako celku sú nasledujúce: *Tok* je definovaný ako časový prúd energie. V prípade iónového lúča je udávaný ako počet častíc prúdiacich skrz danú oblasť za jednotku času. Odpovedajúce jednotky sú $\text{ions}/\text{cm}^2/\text{s}$.

Analogickou charakteristikou je *prúd* zväzku daný časovou rýchlosťou toku energie alebo počtom dopadajúcich iónov za jednotku času. Meraný je v ampéroch (A), čo je ekvivalentné coulombom za sekundu (C/s) a v prípade iónového lúča $\text{ions}/\text{cm}^2/\text{s}$.



Obr. 4.5: Schematický diagram prechodu iónu látkou [24].

Prúdová hustota je meraná ako intenzita energie, tj. počet iónov na jednotku plochy v každom časovom okamihu. Jednotkami sú C/cm^2 alebo $ions/cm^2$.

Fluencia je suma energií alebo častíc dopadajúcich za daný časový interval na malú oblasť vzorky s jednotkami $ions/cm^2$. Je časovým integrálom toku častíc.

Dávka je obecným termínom označujúcim kvantitu žiarenia, energie alebo častíc absorbovaných médiom. V prípade iónového zväzku sú jednotky $ions/cm^2$. Dávka je často zamieňaná s fluenciou, avšak fluencia vyjadruje počet iónov dopadajúcich na vzorku, zatiaľ čo dávka popisuje počet iónov dopadajúcich a absorbovaných vzorkou [24].

4.4 Odprašovanie materiálu iónovým zväzkom

Sigmund (1981) [26] odvodil analytickú formulu pre model lineárnej zrážkovej kaskády popisujúci proces odprašovania častíc z pevnej látky. Výťažok odprašovania (Y) je definovaný ako priemerný počet atómov odstránených z povrchu pevnej látky na jednu dopadajúcu časticu. Závisí najmä na parametroch interagujúceho iónu (hmotnosť, energia, dávka, uhol dopadu, vznik zhlukov) a materiáli terča (hmotnosť atómov, kryštalinita, orientácia kryštálov, väzbová energia povrchu, vodivosť, nerovnosť povrchu). Pokiaľ uvažujeme výťažok odprašovania podľa Sigmundovej teórie, tak platí

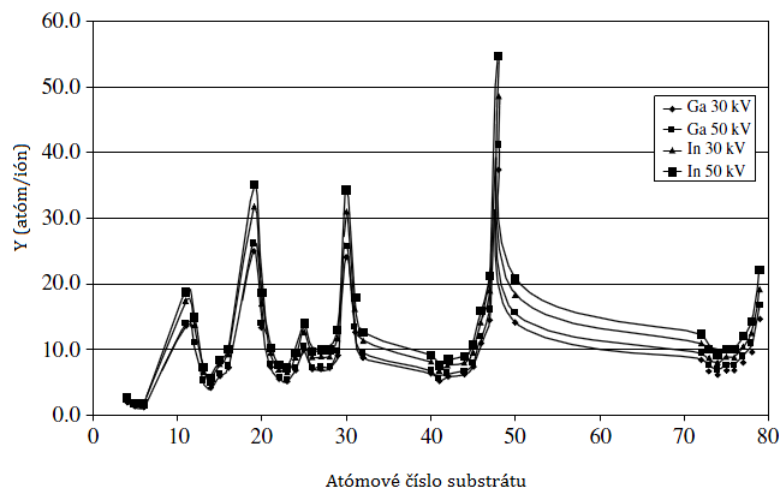
$$Y(E, \theta, d) = \frac{0,042F_D(E, \theta, d)}{NU_0}, \quad (4.7)$$

kde F_D popisuje hĺbkové rozdelenie deponovanej energie, d vzdialenosť odprašovaného povrchu od miesta vstupu projektilu do látky, E je energia projektilu, θ udáva uhol dopadu iónu na povrch, N je hustota materiálu terča a U_0 udáva priemernú väzbovú energiu povrchu. Pri kolmom dopade môže byť daný výraz zjednodušený na

$$Y(E, \theta, d) = \frac{0,042\alpha(M_1/M_2)S(E, Z_1, Z_2)}{NU_0}, \quad (4.8)$$

kde S je výkon potrebný na zastavenie iónu a α je funkcia závislá na pomere hmotností atómov terča (M_2) a projektilu (M_1) [25]. Závislosť odprašovania na

materiáli terča je pre dva druhy dopadajúcich iónov a rozdielne energie zobrazená na obrázku 4.6.

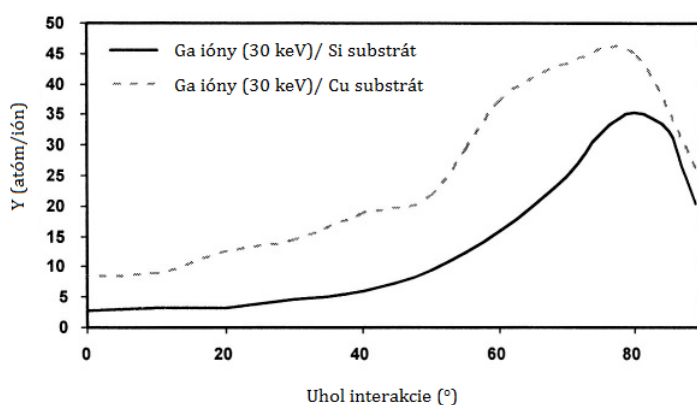


Obr. 4.6: Závislosť odprašovacieho výťažku na materiále substrátu podľa Sigmundovho modelu [25].

Sigmundov model popisuje zároveň vzťah medzi výťažkom odprašovania a uhlom interakcie ako

$$Y(\Theta) = Y(0) \cos^{-f}(\Theta), \quad (4.9)$$

kde uhol θ je meraný od normály k povrchu a f je funkcia závislá na pomere hmotností M_2/M_1 [25]. Simulácie tohto efektu sú zobrazené na obrázku 4.7. Tie-to závislosti môžu byť s výhodou použité pri vytváraní požadovaných štruktúr prostredníctvom odprašovania materiálu systémom FIB.



Obr. 4.7: Závislosť odprašovacieho výťažku na uhle interakcie podľa Sigmundovho modelu [24].

Sigmundov model zahŕňa priame odprašenie častíc (prípadne odprašenie po viacnásobných kolíziách) v stacionárnom stave. Žiaľ, nezahŕňa zrážky iónov s pohybujúcimi sa atómami. Teória lineárnej zrážkovej kaskády síce dobre predpovedá

výťažky ľahkých materiálov terča, avšak pre ťažšie prvky, obzvlášť v kombinácii s ťažkými projektilmi, je nárast výťažku rýchlejší so zvyšujúcim sa atómovým číslom terča (Z_1). Často krát je výťažok binárnych zrážok študovaný prostredníctvom modelov využívajúcich simulácie Monte Carlo. Tieto „dynamické“ kódy sú schopné ošetriť kompozičné zmeny počas iónového bombardu, dokážu reprodukovat závislosť hĺbky implantovaného iónu na dávke lúča, prípadne preferenčné odprašovanie jednotlivých materiálových komponent vzorky [24].

4.5 Leptanie a depozícia iónovým zväzkom za súčasného vstrekovania plynu

Dôležitou aplikáciou v oblasti nanotechnológií je modifikácia povrchu. Systém FIB umožňuje depozíciu rôznych materiálov ako sú vodiče, izolátory i materiály na uhlíkovom základe. Tiež ponúka selektívne odprašovanie jednotlivých materiálov za asistencie systému vstrekovania plynov (GIS - gas injected system). Tieto systémy sú často využívané na poli polovodičového priemyslu k úprave masiek, modifikácii elektrických obvodov, formovaniu kontaktov či k tvorbe litografických masiek. Nasledujúce odstavce budú zamerané na popis základných princípov a závislostí procesu leptania a depozície.

Leptanie prostredníctvom FIB za asistencie plynu sa opiera o reaktivnosť plynov so vzorkou za súčasného vytvárania prchavých zlúčenín, ktoré sú odstraňované z povrchu vákuovým systémom. Základné kroky tohto procesu sú:

1. Chemicky neutrálny reaktívny plyn je privedený tryskami plynu a adsorbovaný (alebo chemisorbovaný) na povrchu vzorky.
2. Plyn reaguje so vzorkou spontánne (napr. kremíkový substrát a flór) alebo za účasti iónového lúča je plyn rozkladaný a následne reaguje so vzorkou (napr. substráty polymérov uhlíka a voda).
3. Prchavé produkty opúšťajú substrát (desorpcia).

Prítomnosť plynu spôsobuje urýchlenie procesu odstraňovania materiálu, ale umožňuje spôsobiť aj potlačenie. V tomto prípade substrát a plyn vytvárajú stále zlúčeniny, prípadne zlúčeniny s vysokou väzbovou energiou. Vynikajúcim príkladom plynu je voda, ktorá pri reakcii s niektorými materiálmi urýchľuje (materiály na báze uhlíku), potláča (kremík) alebo nespôsobuje žiadne zmeny odprašovania materiálu (zlato).

Depozícia prostredníctvom systému FIB a GIS sa deje na základe nasledujúcich procesov:

1. Prekursor plynnej zmesi je privedený tryskami k tesnej blízkosti povrchu, kde dochádza k jeho adsorpcii.
2. Molekuly plynu adsorbované na povrchu sú v oblasti dopadu lúča rozložené na prchavé a stále produkty. Zároveň dochádza k odprašovaniu.
3. Stále produkty zostávajú na povrchu a vytvárajú súvislú vrstvu, zatiaľ čo nestále komponenty ako vodík a kyslík opúšťajú substrát.

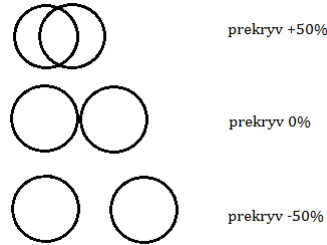
Podmienky depozície sú optimalizované radou parametrov, predovšetkým vlastnosťami prekursoru: tok plynu, poloha trysiek plynu, teplota plynu a vlastnosťami zväzku: veľkosť prúdu iónov, doba pobývania lúča na jednom mieste, hodnota prekryvu stopy zväzku. Dopadajúce ióny rozkladajú prekursor plynu a zároveň odstraňujú častice z povrchu. Celkový výťažok depozície (Y_{dep}), tj. počet častíc deponovaných na jeden dopadajúci ión, je funkciou výťažku dekompozície prekursoru (Y_{dec}) a počtu odprášených častíc (Y_{sputt}). Vzťah je možné jednoducho zapísať ako

$$Y_{dep} = Y_{dec} - Y_{sputt}. \quad (4.10)$$

Pri skenovaní zväzku s priemerom stopy D po povrchu zotrúva lúč na danom pixeli určitý čas, anglicky nazývaný *dwell time*. Po uplynutí tejto doby je zväzok vychýlený z osi tubusu systému tak, aby nedochádzalo k interakcii s povrchom a následne je presunutý na iné miesto substrátu. Pokiaľ veľkosť tohto kroku zväzku označíme S , môžeme pre prekryv stopy zväzku, anglicky *overlap* (OL), napísať

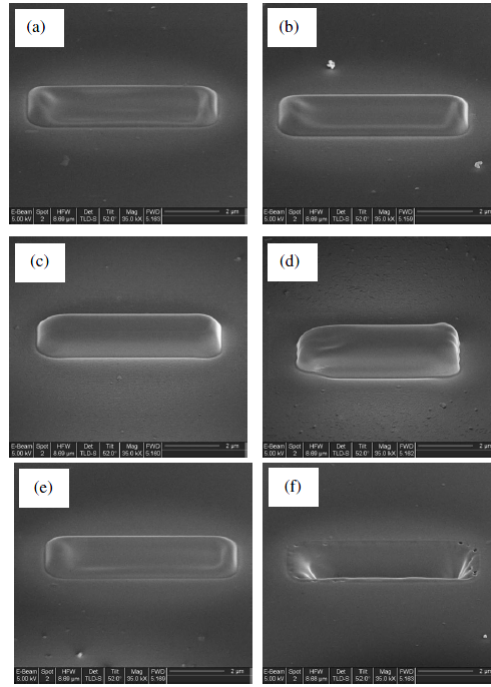
$$OL = \frac{D - S}{D}. \quad (4.11)$$

Prekryv stopy zväzku je jedným z najdôležitejších parametrov pre úspešnú depozíciu. Ako je znázornené na obrázku 4.8, prekryv 50% znamená polovičné prekrytie lúča v dvoch po sebe nasledujúcich krokoch, prekryv 0% nastáva, ak sa jednotlivé stopy dotýkajú svojimi okrajmi a záporný prekryv značí krok zväzku väčší ako je jeho priemer. Vo všeobecnosti je kladný prekryv používaný k odprašovaniu, nulový k odstraňovaniu atómov látky za súčasného pôsobenia plynu a záporný k depozícii.



Obr. 4.8: Príklady prekryvu stopy zväzku.

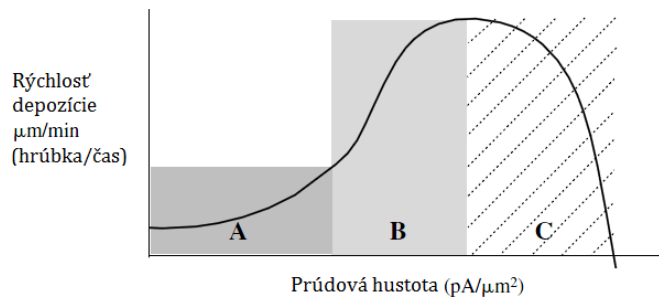
Voľba vhodného prekryvu stopy zväzku a doby zotrúvania na jednom pixeli má jednoznačný vplyv na depozičnú rýchlosť a kvalitu vrstvy. Na obrázku 4.9 je zobrazená séria snímok skenovacieho elektrónového mikroskopu deponovanej vrstvy volfrámu na kremík s rozličnými veľkosťami doby zotrúvania a prekryvu. Pri pozitívnom a nulovom prerkyve je hrúbka vytvorenej štruktúry nedostatočná a nerovnomerná (obr. 4.9 (a) a 4.9(b)). Voľba negatívnej veľkosti prekryvu má za následok rast vrstvy s primeranou hrúbkou (obr. 4.9 (c)), avšak príliš veľká vzdialenosť medzi jednotlivými stopami lúča spôsobí nehladký povrch štruktúry (obr. 4.9 (d)). Tento efekt vzniká v dôsledku nedostatočnej dekompozície plynu vo všetkých bodoch danej oblasti, prípadne dochádza k ďalšiemu odprašovaniu. Vplyv doby zotrúvania zväzku na jednom mieste je možné porovnať na obrázkoch 4.9(e) a 4.9(f). Pokiaľ je tento čas príliš dlhý, je odstránený nie len deponovaný materiál, ale aj častice vzorky. Na mieste rastrovania zväzku je zreteľne vyhlábená štruktúra (obr. 4.9(f)).



Obr. 4.9: Snímky deponovanej štruktúry pre rôzne hodnoty prekryvu a doby zotrvania zväzku na jednom pixeli. (a) $0,2 \mu\text{s}$ dwell time, 50% OL, (b) $0,2 \mu\text{s}$ dwell time, 0% OL, (c) $0,2 \mu\text{s}$ dwell time, -150% OL, (d) $0,2 \mu\text{s}$ dwell time, -500% OL, (e) $2 \mu\text{s}$ dwell time, -150% OL, (f) $20 \mu\text{s}$ dwell time, -150% OL [25].

Ďalším parametrom ovplyvňujúcim rýchlosť depozície je prúdová hustota iónového lúča. Graf popisujúci rýchlosť na prúdovej hustote (obr. 4.10) je rozdelený do troch oblastí podľa veľkosti prúdovej hustoty a príslušnej depozičnej rýchlosti.

1. *Oblasť A* - nízke hodnoty prúdu nie sú dostatočné pre efektívnu depozíciu z dôvodu nízkej dekompozičnej rýchlosti plynu.
2. *Oblasť B* - narastá výťažok dekompozície plynu, ale i odprašovania materiálu. Rýchlosť odstraňovania atómov avšak nie je natoľko vysoká, aby bola potlačená účinnosť vytvárania vrstvy depozitu.
3. *Oblasť C* - pri vyšších hodnotách prúdovej hustoty prevládne efekt odstraňovania atómov [25].



Obr. 4.10: Účinnosť depozície podľa prúdovej hustoty zväzku [25].

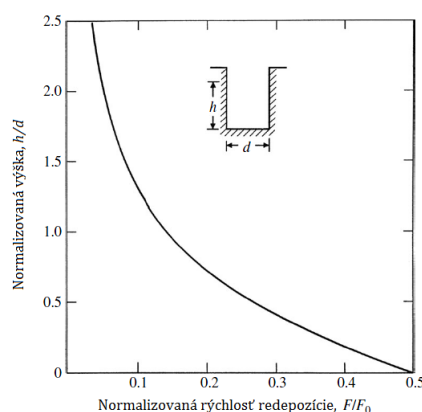
Uvedené charakteristické veličiny majú často krát veľmi rozdielne hodnoty pre rôzne prekursorzy plynov a vhodnosť ich voľby závisí predovšetkým na skúsenostiach operátora.

4.6 Nežiaduce efekty

S narastajúcim uplatnením zariadení využívajúcich fokusovaný iónový zväzok je upriamená pozornosť nie len na výhody tohto prístroja, ale aj na obmedzenia a nedostatky. Tie zahŕňajú najmä poškodenie vzorky z dôvodu dopadu vysokoenergetického iónového zväzku na povrch. Najčastejšími nežiadúcim výsledkom interakcie lúča s terčom je redepozícia materiálu, amorfizácia povrchovej vrstvy, drsnosť povrchu a nerovnomerná hrúbka štruktúry, implantácia iónov, ovplyvnenie chemického zloženia vzorky a zmeny vyvolané lokálnym ohrevom.

Pri dopade iónového zväzku na látku dochádza k odprašovaniu častíc z materiálu terča. Nie všetky odstránené častice sú schopné opustiť oblasť vzorky, niektoré dopadajú späť do miest skenovania. Tento efekt je označovaný ako *redepozícia* a je ovplyvnená spôsobom skenovania zväzku, geometriou vytvárajúcej štruktúry, dynamickými vlastnosťami uvoľňovaných atómov a priľnavacími vlastnosťami vzorky.

Vplyv tvaru vytvárajúcej štruktúry na redepozíciu je viditeľný z grafu na obrázku 4.11. Pokiaľ uvažujeme diery s hĺbkou h a šírkou d , tak počet častíc, ktoré opustia povrch bez interakcie so stenami systému (F) klesá s narastajúcou hĺbkou diery, kde F_0 je celkový tok častíc odprašených zo vzorky. Tento pomer je dôležitým parametrom pre rýchlosť odprašovania materiálu a výsledný tvar požadovanej štruktúry [25].



Obr. 4.11: Závislosť redepozície na tvare hĺbenej štruktúry [25].

Bolo ukázané [27], že pri jednotlivých rastoch po povrchu vzorky dochádza k väčšej redepozícii ako pri viacnásobnom skenovaní. Tento jav vzniká vďaka dostatočnému času medzi jednotlivými prechodmi lúča po vzorke, čím sa uvoľnené atómy redeponujú na vytváranú štruktúru. Pri viacnásobnom skenovaní sú niektoré uvoľnené atómy znova atakované iónovým zväzkom, a tak je zabránené ich opätovnej depozícii. Viaceré práce ukázali [24, 28], že redeponovaná vrstva obsahuje veľké množstvo gália.

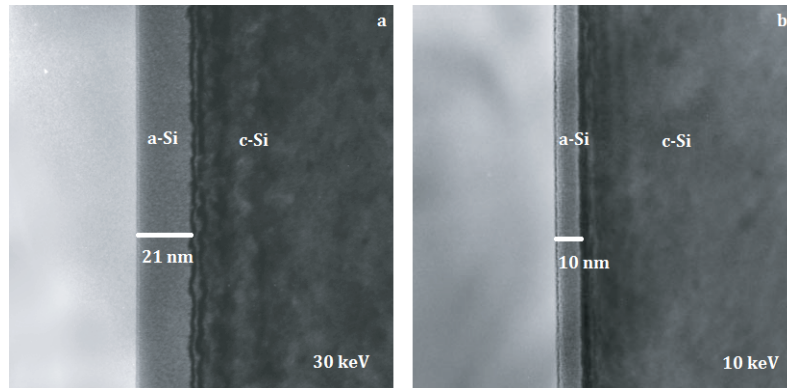
Amorfizácia kryštalických látok závisí na veľkosti elementárnej bunky a zložitosti ich chemického usporiadania, čo podporuje fakt, že zatiaľ čo pri dopade

Referencia	10 keV	30 keV	50 keV
Boxleitiner (Cal)	9 nm	19 nm	31 nm
Boxleitiner (Cal)	8 nm	17 nm	25 nm
Ishitani (Cal)		10 nm	
Kato (Exp)	10 nm	21 nm	
Langford (Exp)		20 nm	
Mardinly (Cal)		30 nm	
Mardinly (Exp)		28 nm	
McCaffrey (Exp)			22 nm
Rubanov (Exp)		30 nm	
Walker (Exp)	6 nm	28 nm	

Tabuľka 4.1: Porovnanie hĺbky poškodenia vzorky pre rôzne veľkosti energie primárneho zväzku. Hodnoty sú určené experimentálne i simuláciami [29].

iónov na kremík vzniká zreteľná amorfná vrstva, u medi tento efekt nebol pozorovaný [24, 28]. Stupeň a hĺbka amorfizácie závisí i na energii zväzku, uhlu dopadu a pomere hmotností iónu a atómov vzorky. Dôležitým poznatkom je, že nezávisí na pracovnom prúde zväzku, ako bolo ukázané v rade publikácií ([24, 28, 29]).

K určení hĺbky amorfnej vrstvy sú s výhodou používané nie len experimentálne výsledky ([30, 31]), ale aj rada modelov založených na simuláciách Monte Carlo (SRIM, MARLOWE, DADOS), ktoré vychádzajú zo Sigmundovej teórie. Porovnanie hrúbky amorfnej vrstvy pre rôzne energie zväzku vidíme na reálnych snímkach z transmisného elektrónového mikroskopu (obr. 4.12). Tieto veľkosti sú analogické iným experimentálnym hodnotám i výsledkom simulácií (viď tab. 4.1).



Obr. 4.12: Porovnanie hrúbky amorfnej vrstvy ($a - Si$) kryštalického kremíku ($c - Si$), pre energie gáliového zväzku 30 keV (a) a 10 keV (b) [29].

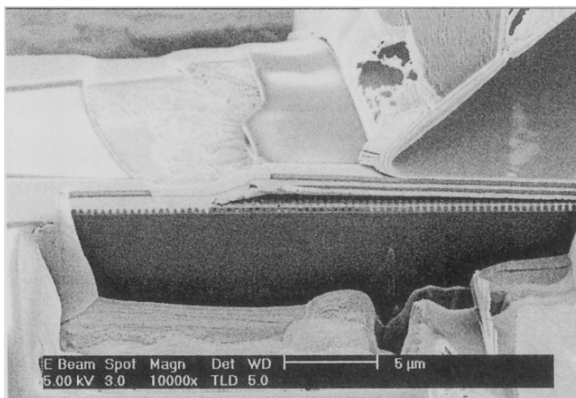
K eliminácii poškodenia vzorky sú využívané viaceré metódy: odstraňovanie materiálu za súčasného vstrekovania plynu, plazmatické leptanie, leptanie vo vhodnom roztoku, avšak najefektívnejšou je zníženie energie dopadajúceho zväzku.

4.7 Aplikácie a využitie systému fokusovaného iónového zväzku

Zariadenie s FIB bolo využívané v oblasti polovodičov už od začiatku 80-tych rokov. V súčasnosti je systém FIB v kombinácii s elektrónovým lúčom progresívnym analytickým nástrojom k štúdiu chemického zloženia a štruktúry materiálov na nanometrovej úrovni. Tieto zariadenia sú označované ako "Dual Beam", tj. dvojzväzkové.

Témou nedávneho záujmu je produkcia 3D útvarov s rozmermi niekoľko nanometrov. Požadované štruktúry sú tvorené pomocou odprašovania a depozície materiálu, a to priamo alebo z vopred pripravených konštrukčných návrhov v programových balíkoch počítačovo podporovaného projektovania (CAD - computer aided-design). Táto možnosť nachádza uplatnenie napr. pri modifikácii hrotov pre mikroskopiu atomárnych síl (AFM - Atomic Force Microscopy).

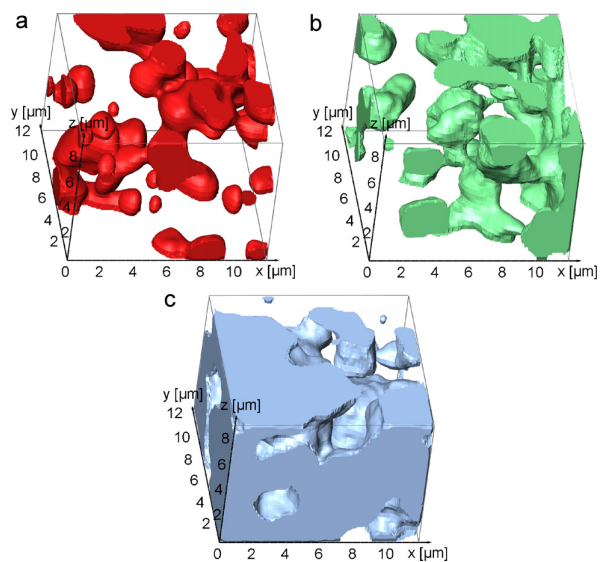
Schopnosť modifikácie prototypu integrovaných obvodov pomáha minimalizovať dobu prípravy a zvyšuje pravdepodobnosť, že tieto systémy sú plne funkčné. To môže byť dosiahnuté pomocou cielených úprav čipu iónovým zväzkom, ktoré zahŕňajú prerušenie starých kontaktov, vytvorenie nových prepojení prostredníctvom depozície kovového prvku, či bodové testovanie spojov. Pri zistení chyby je možná ďalšia modifikácia, bez potrebnej zmeny masky celého systému. To je pomerne drahá a predovšetkým časovo náročná procedúra. Ďalšou aplikáciou v mikroelektronike je analýza porúch elektrických obvodov. Vďaka mikroskopu s integrovaným iónovým a elektrónovým zväzkom môže byť defekt lokalizovaný, prípadne zobrazený v reze (obr. 4.13).



Obr. 4.13: Rez defektom integrovaného obvodu [24].

V oblasti výskumu materiálov nachádza systém FIB nespočetné množstvo aplikácií, napr. zobrazenie topografie a materiálového zloženia, orientácie kryštálov a kanálovací kontrast, hmotnostná spektroskopia sekundárnych iónov (SIMS - Secondary Ions Mass Spectroscopy), príprava biologických preparátov a vzoriek z polymérnych a krehkých materiálov, iónová litografia [32], či prvková analýza (obr. 4.14)[24, 33, 34].

Jedna z najdôležitejších aplikácií, príprava vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop, bude podrobne diskutovaná v ďalšej kapitole.



Obr. 4.14: 3D rozdelenie vápnika (a), magnézia (b) a titánu (c). Snímky vznikli zložením máp energiovo-disperznej spektroskopie (EDX) z jednotlivých rezov fokusovaným iónovým zväzkom [35].

Kapitola 5

Transmisný elektrónový mikroskop - TEM (Transmission electron microscope)

Transmisný elektrónový mikroskop je analógiou mikroskopu svetelného, kde lúč prechádzajúci vzorkou je vedený radou šošoviek, čím vzniká zväčšený obraz na tienidle. Z toho vyplývajú veľké požiadavky na kvalitu vzorky, predovšetkým na transparentnosť pre elektrónový zväzok. Za štandardných podmienok chodu mikroskopu a hrúbky vzorky 50-200 nm je možné dosiahnuť rozlíšenie niekoľko Å.

5.1 Konštrukcia systému a zobrazovanie TEM

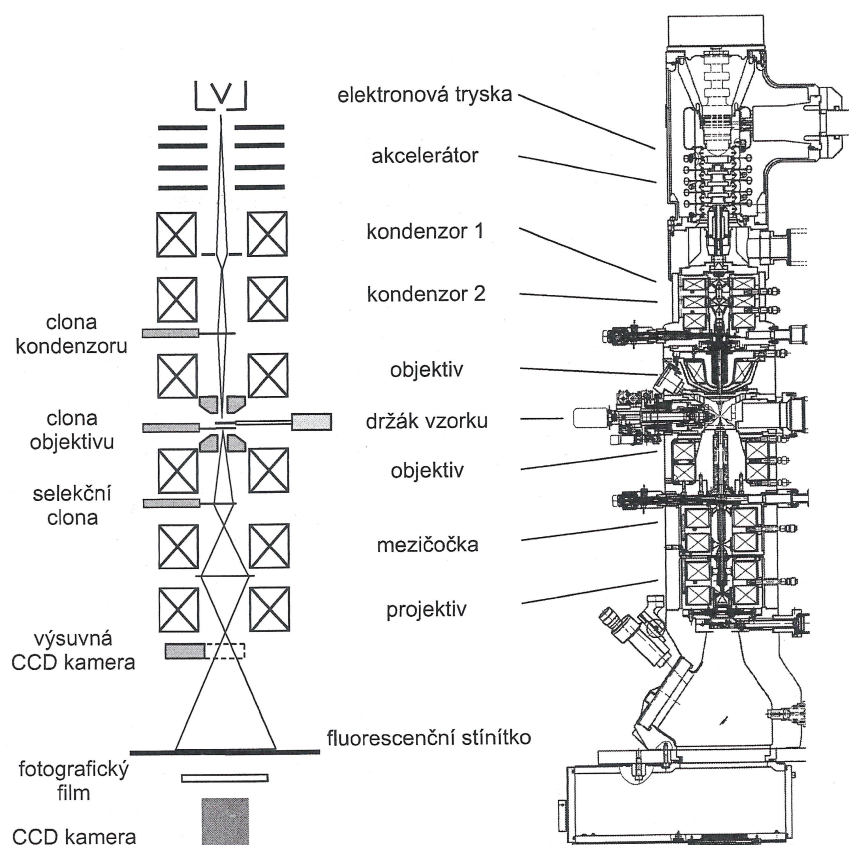
Schéma transmisného elektrónového mikroskopu je uvedená na obrázku 5.1 a porovnaná s reálnou konštrukciou mikroskopu firmy JEOL. V porovnaní so skenovacím elektrónovým mikroskopom sú používané analogické zdroje elektrónov, elektromagnetické šošovky, apertúry. Základným rozdielom je zobrazovací systém. Zatiaľ čo u SEM zväzok elektrónov rastruje po povrchu, u TEM prechádza lúč skrz vzorku. Zobrazovacie šošovky následne vyvárajú zväčšený obraz alebo difrakčné body na tienidle. Rozlíšenie je značne závislé na kvalite zaradených šošoviek, a to predovšetkým na objektíve.

Objektív je silná šošovka s malou ohniskovou vzdialenosťou (f), umiestnená najbližšie k vzorke. Prechádza ním vysoký excitačný prúd, preto musí byť chladený vodou, aby nedochádzalo k driftu obrazu v dôsledku teplotnej rozťažnosti.

Pri prechode elektrónového zväzku vzorkou sú vplyvom interakcie s atómami vzorky niektoré elektróny difraktované. Pri zaradení clony s priemerom D , sú elektróny prechádzajúce zvyškom zobrazovacieho systému tie, ktorých difrakčný uhol je v rozpätí 0 až α , pričom

$$\alpha \approx \operatorname{tg} \alpha = \frac{D}{2f}. \quad (5.1)$$

Elektróny s väčším difrakčným uhlom neprechádzajú optickou osou systému, ale sú pohlcované objektívovou apertúrou. Oblasti vzorky so silným rozptylom sa



Obr. 5.1: Schéma TEM a konštrukcia mikroskopu JEOL [37].

javia na zázname ako tmavé plochy, čím dostávame zobrazenie rozptylového kontrastu.

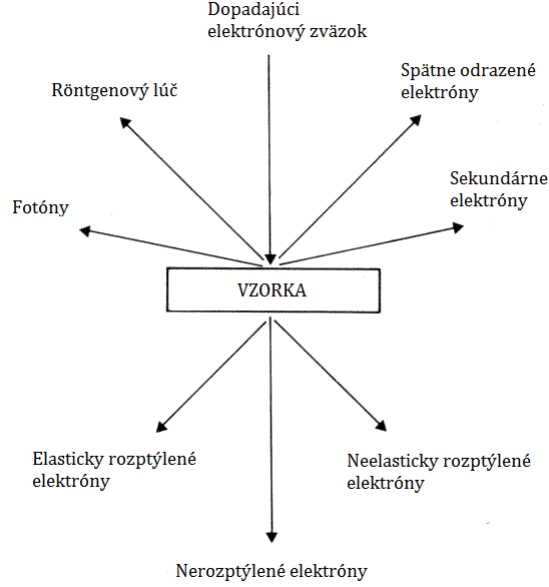
K záznamu obrazu je používaná luminofórová obrazovka, ktorá konvertuje obraz elektrónov do viditeľnej podoby. Pozostáva z kovovej dosky potiahnutej tenkou vrstvou materiálu emitujúceho svetlo pod elektrónovým bombardom. Tradičným materiálom je sulfid zinočnatý (ZnS) alebo fosfor (P). Obrazovka je zväčša používaná k fokusácii obrazu alebo difrakčných obrazcov. K permanentnému záznamu slúžil fotografický papier so striebornou emulziou. Dnes ho nahradil elektronický záznam vytváraný prostredníctvom CCD kamery [20].

5.2 Dynamika rozptylu a zobrazovacie módy

Pri interakcii elektrónového zväzku so vzorkou, môže dôjsť k rôznym javom, ako je to ilustratívne znázornené na obrázku 5.2: prechod primárneho zväzku vzorkou bez rozptylu, s elastickým rozptylom, s neelastickým rozptylom, emitácia fotónov, röntgenových lúčov, spätne odrazených elektrónov a sekundárnych elektrónov. V TEM sú najčastejšie identifikované rozptýlené elektróny. Fyzikálny základ týchto interakcií bol načrtnutý v kapitole 3.2. Pre správnu interpretáciu obrazu je však dôležité i pochopenie dynamiky rozptylu.

Na elektrón pohybujúci sa skrz vzorku pôsobí Coulombovské pole dané potenciálom:

$$\Phi = \frac{KZ e^2}{r}, \quad (5.2)$$



Obr. 5.2: Interakcia elektrónového zväzku so vzorkou v TEM [36].

kde $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ Nm}^2\text{c}^{-2}$. Pre uhol rozptylu θ platí

$$\theta \approx \frac{KZ e^2}{E_0 b}, \quad (5.3)$$

kde b je zrážkový koeficient, definovaný ako vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia.

Ak budeme považovať atómové jadro za terč s oblasťou σ , nazývanou tiež účinný prierez rozptylu, tak pre disk s polomerom a platí $\sigma = \pi a^2$. Zo vzťahu (5.3), pre $b = a$ a $\theta = \alpha$ vyplýva

$$\sigma_e = \frac{Z^2 e^4}{16\pi\epsilon_0^2 E_0^2 \alpha^2}, \quad (5.4)$$

kde σ_e je účinný prierez elastického rozptylu jedného atómu. Ak $b < a$, elektrón je rozptýlený do uhlu väčšieho než α a následne pohltený objektívovou membránou. V prípade elastického rozptylu môže byť uhlové rozdelenie rozptýlených elektrónov vyjadrené pomocou pravdepodobnosti $P(\theta)$. Pre celkovú pravdepodobnosť elastického rozptylu vzorky do uhlu väčšieho než α platí

$$P_e(\alpha) = N\sigma_e, \quad (5.5)$$

kde N je počet atómov na jednotkovú plochu vzorky. Zároveň $N = nt$ pre látku s n atómami na jednotkový objem a hrúbkou vzorky t . Ak uvažujeme vzorku pozostávajúcu z jedného elementu s nukleónovým číslom A , platí $n = Au$, kde u je atómová hmotnostná jednotka ($1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Dosadením týchto vzťahov do rovnice (5.5) dostávame pre pravdepodobnosť elastického rozptylu

$$P_e(\alpha) = \frac{\rho t \frac{Z^2}{A} e^4}{16\pi\epsilon_0^2 u E_0^2 \alpha^2}. \quad (5.6)$$

Pre neelastický rozptyl dochádza ku kolízii medzi elektrónami a elektrostatický potenciál je daný ako

$$\Phi = \frac{K e^2}{r}. \quad (5.7)$$

Pravdepodobnosť nepružného rozptylu zväzku do uhlu väčšieho ako α môžeme teda vyjadriť

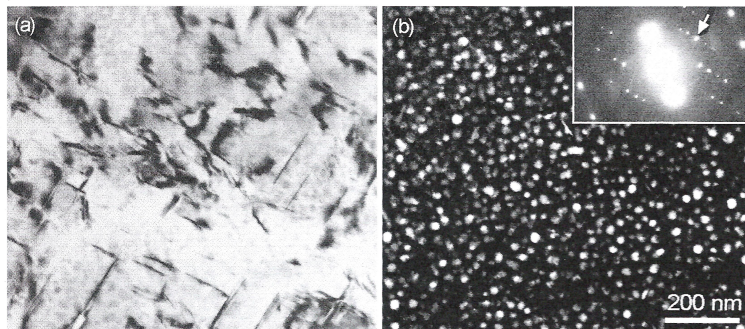
$$P_i(\alpha) = \frac{\rho t \frac{Z}{A} e^4}{16\pi\epsilon_0^2 u E_0^2 \alpha^2}. \quad (5.8)$$

Zobrazovanie v móde svetlého poľa - vzhľadom k rozmerom vzorky je najväčšia časť obrazu tvorená oblasťou okolia vzorky. Elektróny prechádzajúce touto plochou nie sú rozptýlené a sú zaznamenávané detektorom s veľkou čítnosťou. Oblasti, v ktorých sa nenachádza preparát, sa na zázname javia svetlejšie než samotná vzorka. Hovoríme o detekcii nedifraktovaného zväzku a výsledok tohto procesu je označovaný ako obraz v svetlom poli.

Z rovníc (5.6) a (5.8) je patrná závislosť na atómovom čísle prvku, z čoho vyplýva tzv. materiálový kontrast. Vzorky obsahujúce ťažšie atómy rozptyľujú elektrónový zväzok do väčších uhlov. Z rovnice (5.6) je viditeľná závislosť na hrúbke vzorky, čo znamená, že tenšie časti vzorky sa budú javiť na obraze svetlejšie. Súhrne sú tieto javy označované ako kontrast hmoty a hrúbky (z angl. *mass-thickness contrast*).

Zobrazovanie v móde tmavého poľa - analogicky ako pri zaznamenávaní nedifraktovaných elektrónov v svetlom poli, môžeme odkloniť objektívovú apertúru a zaznamenávať difraktované elektróny. Silne difraktované elektróny sa javia svetlé oproti pozadiu, preto názov obraz v tmavom poli.

Na obrázku 5.3 vidíme porovnanie obrazov v svetlom a tmavom poli, ktoré sú komplementárne, kontrast v tmavom poli je invertovaný vzhľadom k obrazu v poli svetlom. Zobrazovanie v tomto móde sa využíva predovšetkým k identifikácií kryštálov.



Obr. 5.3: Porovnanie zobrazenia v svetlom (a) a tmavom (b) poli z rovnakej oblasti vzorky [37].

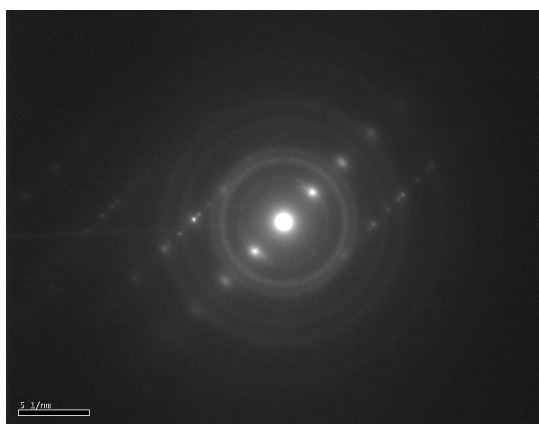
Zobrazovanie v móde difrakčného kontrastu - množstvo anorganických materiálov je polykryštalických. Uholové rozdelenie rozptylu elektrónov na týchto vzorkách závisí na orientácii kryštálovej mriežky vzhľadom k dopadajúcemu lúču. Smer primárneho zväzku je orientovaný relatívne voči atómovým rovinám, pričom k difrakcii dochádza za splnenia Braggovej podmienky:

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B, \quad (5.9)$$

kde λ je vlnová dĺžka dopadajúceho žiarenia, d medzirovinná vzdialenosť, n reprezentuje rad difrakčného maxima a θ_B Braggov uhol (meraný medzi smerom interakcie a rovinou). Pokiaľ $\lambda \ll d$, čo je pre lúč v TEM splnené, redukuje sa rovnica (5.9) na

$$\lambda \approx 2\theta_B d. \quad (5.10)$$

Výsledný záznam je reprezentovaný jednotlivými difrakčnými stopami (obr. 5.4) [20].



Obr. 5.4: Ukážka záznamu obrazu difrakčných stôp polykryštalickej vrstvy CeO_2 na uhlíku.

5.3 Príprava vzoriek pre TEM

Ako už bolo spomenuté v úvode tejto kapitoly, na vzorky pre transmisný elektrónový mikroskop sú kladené veľké požiadavky, najmä čo sa týka transparentnosti pre elektrónový zväzok. Bolo preverených niekoľko spôsobov prípravy vzoriek z objemového materiálu, z ktorých niektoré sú uvedené v tejto kapitole.

Mechanická metóda - počiatočná redukcia materiálu je zväčša vykonávaná prostredníctvom mechanických postupov. Z materiálu vo forme bloku sú rezaním odstraňované plátky s hrúbkou <1 mm. Spravidla je používaný diamantový kotúč (rotujúci disky s okrajmi impregnovanými diamantovými časticami), drôtová píla (šetrnejšia pre krehkejšie materiály) alebo ultrasonické vŕtanie [20], [37].

Vzorka je následne stenčená leštením abresívnym papierom pokrytým diamantovými alebo kremíkovými časticami. Výsledkom je preparát, ktorého hrúbka uprostred je $10-50 \mu\text{m}$, zatiaľ čo okrajoch $100-400 \mu\text{m}$, čím je dosiahnutá mechanická pevnosť vzorky potrebná k ďalšej manipulácii.

U štepných materiálov (slúda, grafit) je využívaná tvorba plátov oddelením jednotlivých vrstiev. Opakovaným štiepením je možné dosiahnuť hrúbku pod $1 \mu\text{m}$.

Žiaľ niektoré materiály sú príliš krehké k stenčovaniu pod $1 \mu\text{m}$ pomocou mechanických metód. Navyše mechanické sily zanechávajú poškodenú povrchovú vrstvu, kde vytvárajú vysokú hustotu defektov, napr. dislokácie. Preto tento spôsob prípravy nie je používaný k finálnej úprave.

Chemická metóda - jedným z ďalších spôsobov je príprava vzorky pomocou odstraňovania materiálu v chemickom roztoku. Najjednoduchším spôsobom je umiestnenie preparátu na povrch kvapaliny, ktorej častice atakujú povrch vzorky do doby, kým nevzniknú v povrchu diery. V prípade úspešného procesu je v okolí dier dostatočná hrúbka pre TEM.

Alternatívou je elektrochemické stenčovanie, kde jednosmerný prúd preteká anódou a vzorkou na negatívnom potenciáli (katódou) umiestnených v chemickom roztoku. Bližší popis metódy je možné nájsť napr. v [37].

Metóda využívajúca iónový zväzok - po predchádzajúcej mechanickej úprave materiálu je možné ako ďalší postup zvoliť odstraňovanie materiálu zväzkom iónov. Vzorka je umiestnená do vákuovej komory, kde dopadom argónových iónov dochádza k predaniu energie iónov časticiam vzorky a k ich odprašovaniu.

Sofistikovanejším variantom je použitie fokusovaného iónového zväzku (FIB). Variantom prípravy týmto spôsobom je venovaná kapitola 5.4.

K ďalším metódam prípravy patrí napríklad *depozícia tenkej vrstvy* študovaného materiálu na nosič, prípadne *štúdium replík* vytváraných odtláčaním povrchu vzorky do uhlíku či viacvložkového polyméru. Popisované spôsoby tvorby sú používané predovšetkým k príprave vzoriek anorganických materiálov. O vzorkách biologického pôvodu je pojednávané napr. v [37].

5.4 Príprava vzoriek pre TEM prostredníctvom FIB

Ako už bolo spomenuté v kapitole 4.7 jednou z možných aplikácií fokusovaného iónového zväzku je príprava vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop. Hlavnou výhodou je vytváranie vzorky z objemovej substancie, z oblasti záujmu s presnosťou až 50 nm, čo umožňuje analýzu špecifických defektov a rozhraní. Pri tvorbe vzoriek pre TEM je spotrebované malé množstvo materiálu, čím dochádza nie len k šetreniu raritných preparátov, ale predovšetkým k úspore pracovného času. Fokusovaný iónový zväzok v kombinácii so skenovacím elektrónovým mikroskopom poskytuje neustálu kontrolu prípravy membrány - lamely.

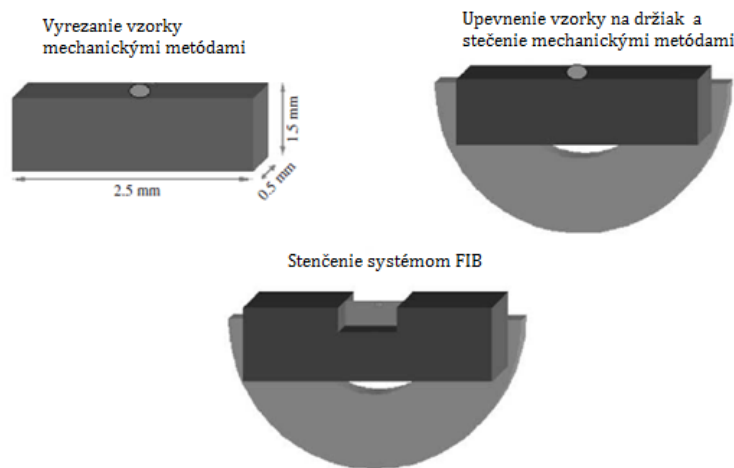
K príprave lamiel - vzoriek pre transmisný elektrónový mikroskop - sú obvykle používané tri základné metódy:

Technika „H-bar“ bola prvá metóda tvorby vzorky, pri ktorej bol použitý FIB.

Je založená na prístupe aplikovanom Kirkom et al. (1989) [38]. Názov vyplýva z typického tvaru písmena „H“ vytváraného zväzkom.

Prvým krokom je príprava vzorky z objemového materiálu konvenčnými technikami (mechanické rezy, elektrochemické stenčovanie, mechanické brúsenie). Aplikáciou týchto postupov je dosiahnutá hrúbka niekoľko desiatok μm . Následne je vzorka upevnená na mriežku v tvare písmena „U“ pre TEM a prenesená do systému s fokusovaným iónovým zväzkom. Zobrazovacou technikou je vybrané miesto záujmu a prebieha odstraňovanie materiálu

po stranách prostredníctvom vysokoenergetických iónov, až k finálnej podobe lamely. Čím menšia hrúbka preparátu je dosiahnutá tradičnými technikami, tým kratší čas je potrebný k eliminácii materiálu zväzkom. Proces prípravy schematicky zachytáva obrázok 5.5.



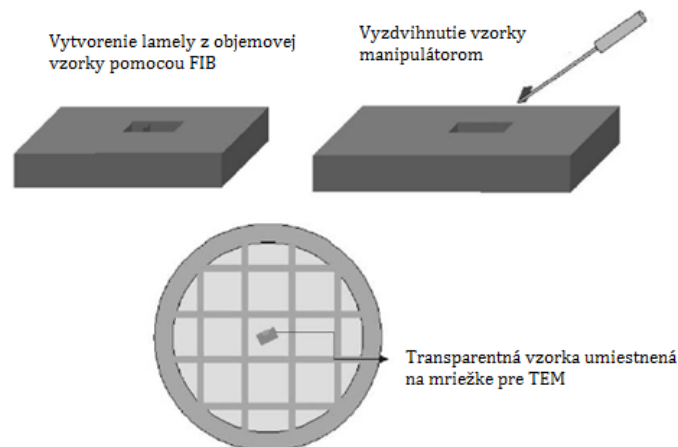
Obr. 5.5: Proces prípravy lamely technikou „H-bar“ [39].

Nad prednosťami tejto metódy prípravy, žiaľ, prevládajú nevýhody. Počas mechanického rezania vzorky dochádza k vytváraniu mechanického napätia v substráte, čo má za následok tvorbu defektov a dislokácií. Je spotrebovaný veľký objem materiálu, značná časť je odstránená iónovým bombardovaním, čím sa tento proces stáva časovo náročným. Dnes je táto metóda postavená do úzadia [39].

Technika „Lift-out“ *ex-situ* - táto metóda bola prvý krát použitá Overwijkom et al. (1993) [38], kde základným princípom je vyzdvihnutie (tzv. *lift-out*) lamely z objemového materiálu.

Hlavným rozdielom oproti technike „H-bar“ je priama tvorba lamely pomocou FIB, bez akejkoľvek predchádzajúcej úpravy materiálu. Optickým mikroskopom je definovaná oblasť záujmu, iónovým zväzkom sú vyhlbené jamovité štruktúry. Materiál je odstraňovaný, až kým výsledný preparát nemá dostatočnú hrúbku pre transmisii vysokoenergetickými elektrónmi. Kontakt medzi lamelou a substrátom je čiastočne odstránený rezmi iónovým lúčom z dvoch strán. Takto vytvorená štruktúra je premiestnená pod optický mikroskop vybavený manipulátorom. Vďaka elektrostatickým silám je lamela vyzdvihnutá tenkým hrotom umiestneným na manipulátore a premiestnená na mriežku pre TEM. Základné kroky prípravy sú ilustrované na obrázku 5.6.

Jednoznačnou výhodou je priama príprava lamely z objemovej vzorky, ne-deštruktívny charakter procesu a neprítomnosť mechanického napätia vyplývajúceho z mechanických metód prípravy. Avšak po premiestnení lamely na držiak vzoriek nie je možné ďalšie leštenie a stenčovanie. Veľké riziko straty lamely vzniká pri transporte vzorky na mriežku, kde úspešnosť procesu je približne 70% [39].



Obr. 5.6: Proces prípravy lamely „Lift-out“ technikou *ex-situ* [39].

Technika „Lift-out“ *in-situ* - viacero vyššie zmienených dôvodov dalo za vznik technike, ktorú popísal Ohnishi et al. [25]. Pri tejto metóde prípravy je s výhodou používaný duálny zväzok, systém SEM/FIB, v kombinácii so vstrekaním plynov (GIS).

Jednotlivé kroky odpovedajú predchádzajúcej metóde, avšak k upevneniu lamely na hrot a mriežku pre TEM je používaná depozícia iónovým zväzkom. K spomínaným výhodám pribúda skoro 100% úspešnosť transportu a zníženie kontaminácie vzorky dopadom iónov vďaka ochrannej vrstve vytvorenej iónovou depozíciou vnútri mikroskopu. Jednotlivé kroky procesu budú podrobne popisované v experimentálnej časti práce.

5.5 Analytická elektrónová mikroskopia

Analýza vzorky transmisnou či skenovacou elektrónovou mikroskopiou, sa nezameriava iba na zobrazenie štruktúry vzorky, ale aj jej prvkovým zložením. Prvotnou detekciou jednotlivých elementov je materiálový kontrast, ktorý však poskytuje iba relatívny pomer ťažkých a ľahkých prvkov.

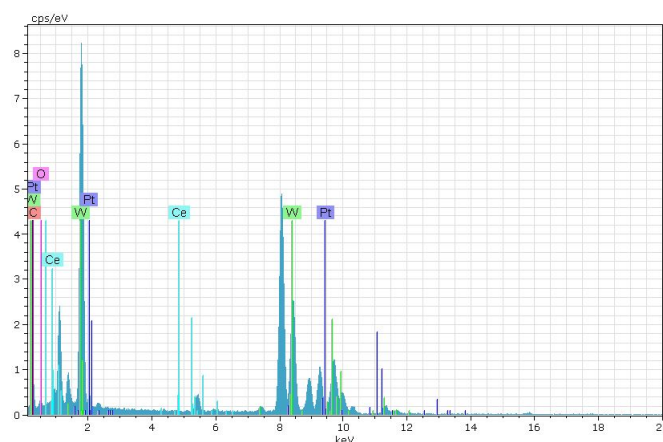
K presnému určeniu materiálu je s výhodou využívaná detekcia röntgenového žiarenia, ktoré je generované pri dopade elektrónov na vzorku. Táto metóda sa nazýva *energiovo - disperzná röntgenová spektroskopia* - EDX (z angl. *Energy - dispersive X-ray spectroscopy*).

Počas interakcie primárneho elektrónu s atómami vzorky dochádza k neelastickým zrážkam spojených s predávaním energie elektrónovému obalu. Pokiaľ je energia dostatočná, dochádza k uvoľneniu elektrónu z väzby. Po vzniku elektrónovej vakancie sa atóm nachádza vo vybudenom stave. Do základného stavu prechádza prostredníctvom zaplnenia vakancie elektrónom z vyššej energetickej hladiny. Deexcitačný proces je sprevádzaný uvoľnením energie vo forme röntgenového žiarenia.

Energia charakteristického röntgenového žiarenia závisí na atómovom čísle atómu (Z) zúčastňujúceho sa deexcitácie a na kvantových číslach (n_1, n_u) príslušných energetických hladín prechodu. Hladiny, na ktorých bola vytvorená vakancia

sú označované príslušnými písmenami nasledovne: K pre (n_1), L pre (n_2), M pre (n_3), atď.

Výstupom je diskkrétne čiarové spektrum, charakteristické píky, pre jednotlivé prechody medzi hladinami. Typický záznam vytvorený energiovo - disperznou röntgenovou spektroskopiou je ilustrovaný na obrázku 5.7. Kvantitatívne hodnoty sú získavané z intenzity jednotlivých pík extenzívnym matematickým procesom označovaným ako P/B-ZAF, kde k odpočítaniu pozadia je použitá i informácia o spojitom spektre brzdného žiarenia, ktoré prekrýva charakteristické píky. Viac informácii poskytuje napr. [40]. Pri detekcii intenzít konkrétnych čiar charakteristického röntgenového žiarenia synchronizovaného s elektrónovým zväzkom získame rozloženie prvkov pozdĺž určitej oblasti, tzv. líniové spektrum alebo na povrchu skúmanej vzorky, tzv. prvkovú mapu.

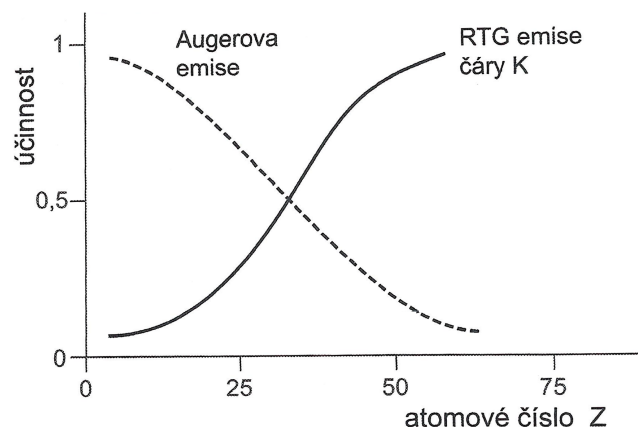


Obr. 5.7: Príklad spektra EDX vzorky $W/Pt+CeO_2/C$ -fólia.

Alternatívnym prístupom k mikroanalýze prvkového zloženia je registrácia primárnych elektrónov, ktoré pri prechode látkou prekonali nepružnú zrážku.

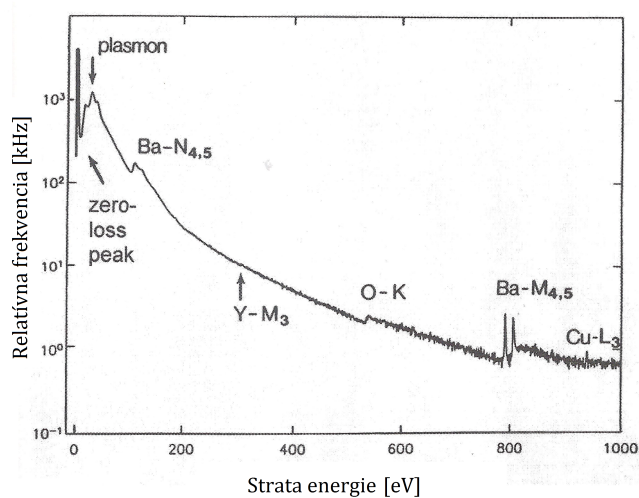
Procesom neelastickej interakcie je vyvolaný vznik röntgenových lúčov a Augerových elektrónov, kde energia predaná elektrónom je charakteristická pre daný prvok. Hovoríme o *spektroskopii energetických strát elektrónu* - EELS (z angl. *Electron Energy-Loss Spectroscopy*).

Jednou z predností EELS je, že počet elektrónov s charakteristickou stratou je rovný sume fotónov röntgenového žiarenia a Augerových elektrónov. Ich výťažok je závislý na atómovom čísle prvku tak, ako je to načrtnuté na obrázku 5.8. K záznamu spektra charakteristických strát je nutné detekovať malé rozdiely (1 – 100 eV) kinetických energií elektrónov. K tomu je používaný magnetický hranol s vysokým magnetickým poľom (B), ktoré vychyluje elektróny v závislosti na ich energii. Takto rozdelené elektróny dopadajú do detektoru [20].



Obr. 5.8: Závislosť röntgenového žiarenia a Augerových elektrónov na atómovom čísle [37].

Typické spektrum energetických strát je zobrazené na obrázku 5.9. Obsahuje intenzívne maximum nulovej straty energie (zero-loss peak) a hodnoty píkov odpovedajúce kolektívnym excitáciám vodivostných elektrónov, nazývané tiež plazmónové excitácie. Táto časť spektra je tzv. nízkoenergetická. Detekcia chemických prvkov je možná vďaka vysokoenergetickej časti spektra, prostredníctvom ionizačných hrán vnútorných energetických hladín, ktoré sú charakteristické pre daný element. Výstup v podobe prvkovej mapy dosahuje rozlíšenie až 1 nm [37].



Obr. 5.9: Príklad spektra EELS [20].

Kapitola 6

Experimentálna časť práce

6.1 Experimentálne zariadenia a techniky

K vytváraniu a charakterizácii vzoriek pre TEM bolo použitých viacero techník a experimentálnych zariadení.

Vrstvy CeO_2 a $Pt - CeO_2$ boli deponované prostredníctvom nereaktívneho rádiovýfrekvenčného (RF) magnetronového naprašovania s výkonom 100 W na uhlíkové alebo kremíkové substráty. Pri vytváraní vrstvy $Pt - CeO_2$ sa jednalo o simultánne naprašovanie z terča CeO_2 , na ktorý bol položený Pt drôt. Naprašovanie prebiehalo pri pokojovej teplote v argónovej atmosfére s pracovným tlakom $4 \cdot 10^{-1}$ Pa.

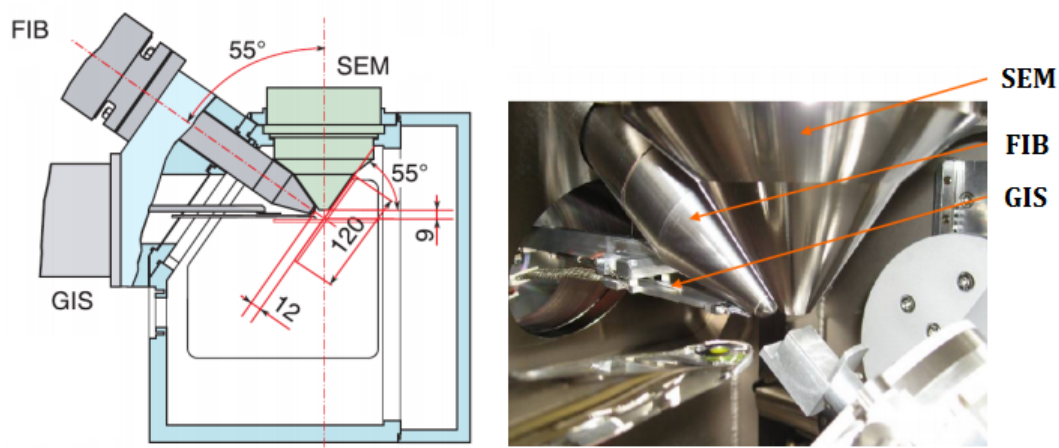
Morfológia vytvorených povrchov bola študovaná skenovacou elektrónovou mikroskopiou, použitím tzv. „Dual-beam“ mikroskopu Tescan-LYRA s energiou elektrónového zväzku 30 keV. Vďaka integrovaným systémom FIB a GIS je umožnená tvorba lamiel pre TEM technikou „Lift-out“ *in-situ*. Reálny snímok a schému usporiadania jednotlivých komponentov mikroskopu vidíme na obrázku 6.1. Tubus iónového dela je naklonený o 55° vzhľadom ku kolmému smeru dela elektrónového. Gáliový iónový zväzok typicky operuje v rozsahu hodnôt energií 5 – 30 keV. Vhodnou voľbou apertúry je možné regulovať prúd tohto lúča od niekoľkých pA až do 10 nA.

Mikroskop je vybavený 3D-manipulátorom SmarAct s volfrámovým hrotom s polomerom špičky $< 0,5 \mu m$ a vrcholovým uhlom $10 - 13^\circ$, firmy Omniprobe. Lamely boli umiestňované na medenú mriežku so štyrmi držiakmi firmy Omniprobe (viď obr. 6.2).

Systém vstrekovania plynov umožňuje používať 5 pracovných prekurzorov, obsahujúcich Pt , W , F , oxid kremíku a vodné pary. Okrem depozície ochrannej vrstvy lamely vnútri mikroskopu Tescan-LYRA, bola použitá i tradičná technika vákuového naparovania. Vytváranie filmu zlata prebiehalo na aparatúre firmy BAL-TECH MED 020.

Charakterizácia vytvorených štruktúr transmisnou elektrónovou mikroskopiou prebiehala na mikroskope JEOL 2100 LaB_6 . Snímky boli vytvárané tiež prostredníctvom mikroskopu JEOL 2100 FEG, na ktorom je umožnená mikroskopia s vysokým rozlíšením (HRTEM - z angl. *High Resolution Transmission Microscopy*). Zároveň je vybavený jednotkou pre STEM (skenovacia transmisná mikroskopia

- z angl. *Scanning Transmission Microscopy*), energiovo-disperzným spektrometrom a systémom zobrazovacích filtrov Gatan.



Obr. 6.1: Reálny snímok a schéma konštrukcie komory mikroskopu Tescan-LYRA [41].



Obr. 6.2: Držiak vzoriek pre TEM.

6.2 Postup prípravy lamely pre TEM technikou „Lift-out“ *in situ*

Ako už bolo spomenuté v kapitole 5.4, táto metóda má radu výhod, vďaka ktorým sa v posledných rokoch dostáva do popredia. Obecný postup prípravy je možné nájsť vo viacerých prácach, napr. [42, 43, 44]. Jednotlivé kroky procesu a parametre, ktoré boli použité pri vytváraní lamiel sú podrobne popísané nižšie:

1. Výber miesta záujmu

Jednou z hlavných predností tejto metódy je priamy výber miesta tvorby vzorky. K snímaniu povrchu je k dispozícii elektrónový a iónový zväzok,

pričom prostredníctvom nájdenia priesečníku oboch lúčov je zobrazená rovnaká oblasť.

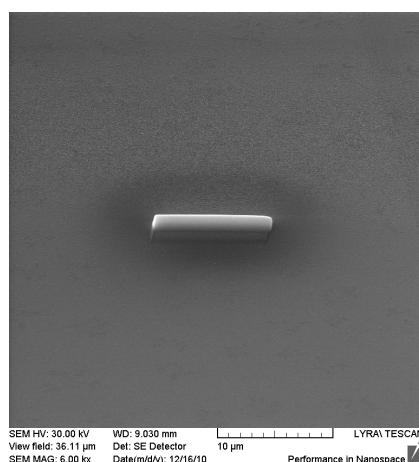
Z dôvodu dosiahnutia čo najlepšieho rozlíšenia je volená najväčšia energia elektrónového zväzku, tj. v našom prípade 30 keV. Naopak pri zobrazovaní povrchu iónmi môže dochádzať k odprašovaniu častíc látky behom snímania obrazu, preto pri energii zväzku 30 keV je prúd obmedzený na minimum (tj. niekoľko pA) zaradením vhodnej apertúry.

2. Depozícia ochrannej vrstvy

Odprašovaniu materiálu z miesta záujmu dopadom energetických iónov sa dá zabrániť depozíciou ochrannej vrstvy v danej oblasti. Prostredníctvom iónového zväzku za súčasného vstrekovania plynov je možné vytvoriť štruktúru, ktorá je odolnejšia voči dopadu iónov ako samotná vzorka. Typicky je používaná vrstva *Pt* s hrúbkou približne $1\ \mu\text{m}$ [28, 44, 45].

Pozícia trysiek plynu je pre daný prekursor vopred nastavená, vzdialenosť od povrchu je niekoľko desiatok μm . Pomocou softvéru je vymedzená štruktúra, v ktorej prebieha skenovanie iónovým zväzkom, a teda i depozícia.

Ako už bolo spomenuté, parametre iónového zväzku závisia na deponovanom materiáli. Pre platinovú vrstvu bola volená energia zväzku 30 keV, prúd 250 pA, dwell time $0,2\ \mu\text{s}$ a overlap 1. Rýchlosť depozície určená softvérom bola $0,995\ \mu\text{m}^3/\text{nA}/\text{s}$ a trvala približne 1 min. Vytvorená štruktúra je na obrázku 6.3.

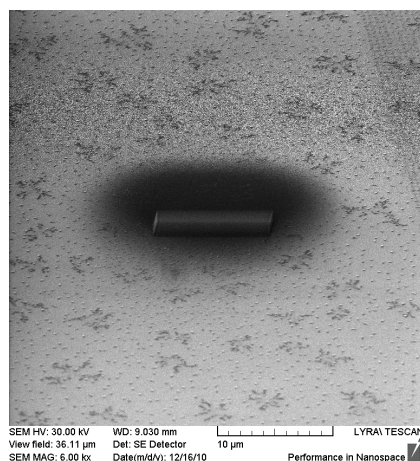


Obr. 6.3: Iónová depozícia platinovej ochrannej vrstvy.

Žiaľ, vďaka vysokej energii zväzku prenikajú častice prekursoru do povrchovej vrstvy. Ako bolo ukázané v [46] za použitia simulácie SRIM, prekursor prenikol do vrstvy zlata s hĺbkou 15 nm. Vo väčšine prípadov je štúdium zamerané na objemové časti vzorky a tento fakt je irelevantný. Avšak k charakterizácii povrchových vrstiev je takto vytvorená ochranná vrstva neadekvátne svojmu účelu. Jednou z možností ako tomuto nedostatku predísť je depozícia ochrannej vrstvy prostredníctvom elektrónového zväzku. V literatúre existuje iba niekoľko zmienok o tvorbe štruktúr elektrónovým lúčom, napr. [30, 38]. Pre vrstvu *Pt* bola volená energia elektrónového zväzku 30 keV a prúd 600 pA s ohľadom na primeranú stopu lúča. Hodnota dwell

time bola $0,08\ \mu\text{m}$, veľkosť prekryvu zväzku 4. Doba depozície štruktúry $10 \times 1 \times 0,2\ \mu\text{m}$ odpovedala 15 minútam, z čoho bola vypočítaná rýchlosť $0,015\ \mu\text{m}^3/\text{nA}/\text{s}$. Príklad takto vytvorenej štruktúry je na obrázku 6.4.

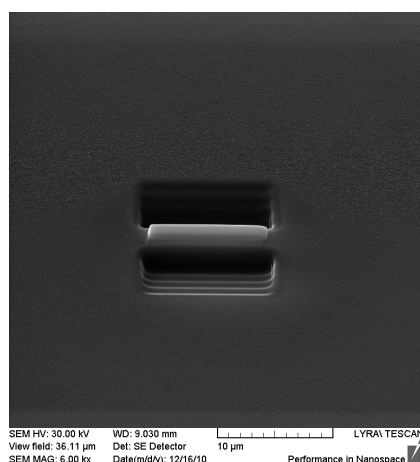
Po depozícii ochrannnej vrstvy elektrónovým zväzkom nasleduje vytvorenie vrstvy zväzkom iónovým tak, ako už bolo spomenuté vyššie.



Obr. 6.4: Elektrónová depozícia platinovej ochrannnej vrstvy.

3. *Hrubé odstránenie materiálu*

Ďalším krokom prípravy lamely je hrubé odstránenie materiálu po oboch stranách ochrannej štruktúry (viď obr. 6.5). V dôsledku minimalizácie času potrebného na vytvorenie lamely a množstva odstráneného materiálu má odprašená časť schodovitý tvar. Zároveň nadobúda energia a prúd zväzku maximálnych hodnôt, tj. 30 keV a približne 10 nA. Aby sa eliminovala redepozícia častíc, prebieha odprašovanie na oboch stranách paralelne. Vzorka je naklonená tak, aby ióny dopadali kolmo na povrch, čím je dosiahnutý najväčší odprašovací výťažok.

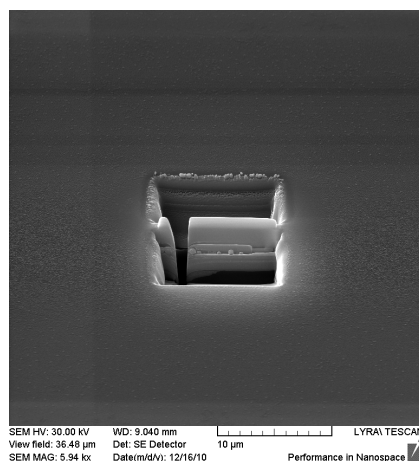


Obr. 6.5: Hrubé odstránenie materiálu.

Ďalším krokom je stenčovanie vzorky pod $1\ \mu\text{m}$. Leštenie prebieha opäť paralelne, ale prúd zväzku je znížený na 800 pA. Tento proces sa odlišuje od hĺbenia štruktúry pohybom lúča po vzorke. Zatiaľ čo pri hĺbení sa zväzok

pohybuje systematicky zľava doprava a sprava doľava (tzv. „zig-zag“), pričom leštení je pohyb umožnený iba jedným smerom. To zabezpečuje šetrnejšie odstránenie materiálu. Proces je po celú dobu simultánne sledovaný prostredníctvom obrazu BSE.

Aby mohlo dôjsť k vyzdvihnutiu lamely, musí byť odstránený materiál z dolnej časti vzorky a po stranách. Držiak, na ktorom je umiestnená vzorka, sa vráti do polohy kolmej vzhľadom k elektrónovému zväzku. Z toho vyplýva, že vzorka zvierá s iónovým zväzkom uhol 55° . Tým je umožnené tzv. „podrezanie“ lamely iónmi v spodnej oblasti. Taktiež je odstránený materiál na jednej strane vzorky, ako je ukázané na obrázku 6.6.



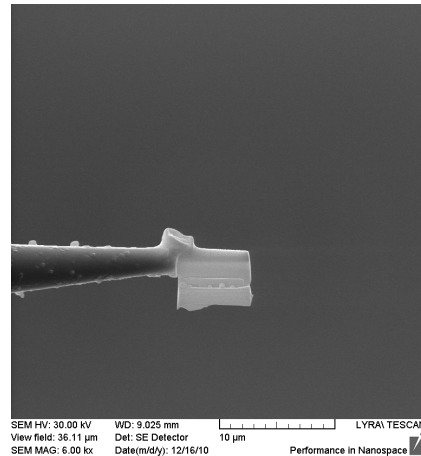
Obr. 6.6: Odstránenie materiálu po stranách lamely.

4. Vyzdvihnutie a prenesenie lamely na držiak

Na rozdiel od iných metód („H-bar“, „Lift-out“ *ex-situ*) prebieha vyzdvihnutie a prenesenie lamely na držiak vnútri mikroskopu, čo je umožnené vďaka integrovanému manipulátoru. Mikroskop s dvomi lúčmi poskytuje presnú kontrolu nad pozíciou hrotu. Zatiaľ čo elektrónový zväzok ponúka informáciu o polohe v rovine (xy), súradnica v smere z je kontrolovaná zväzkom iónovým. To dovoľuje priblíženie hrotu manipulátoru k lamele s presnosťou niekoľkých nanometrov.

Depozíciou materiálu (zväčša *Pt*) iónovým zväzkom s prúdom 250 pA je lamela pripevnená k hrotu. Zároveň je odstránený materiál z druhej strany vzorky, čím sa lamela uvoľní. Pohybom manipulátoru v smere osi z je lamela vyzdvihnutá nad povrch vzorky (viď obr. 6.7). Vďaka otočnému držiaku vzoriek je možné umiestniť medenú mriežku pod hrot s lamelou bez ďalších úkonov, čo jednoznačne uľahčuje celú manipuláciu a zvyšuje úspešnosť procesu. Po priblížení hrotu k mriežke dochádza k pripevneniu lamely na držiak opäť prostredníctvom depozície materiálu (napr. *Pt*) iónovým zväzkom. Posledným krokom je odstránenie materiálu, ktorým bola lamela pripojená k hrotu.

Aby nemuselo dochádzať k zmene fokusácie elektrónového zväzku, je vhodné, aby proces vyzdvihnutia a prenesenia lamely prebiehal v jednej pracovnej vzdialenosti od elektrónového tubusu. Zároveň je udržiavaný rovnaký prúd



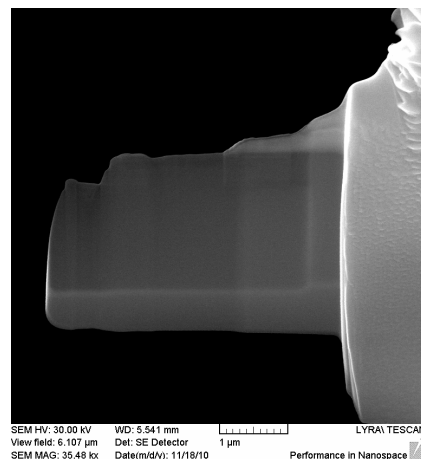
Obr. 6.7: Vyzdvihnutie lamely nad povrch vzorky.

iónov (250 pA), čo síce predĺži dobu niektorých úkonov (najmä odstraňovanie materiálu), ale odpadá problém opätovnej fokusácie, či nepatrný posun obrazu pri zmene apertúry.

5. *Finálne leštenie lamely*

Vytvorená lamela s hrúbkou približne $1\mu m$ nie je transparentná pre elektróny s energiami používanými v TEM. Preto dochádza k stenčeniu lamely leštením.

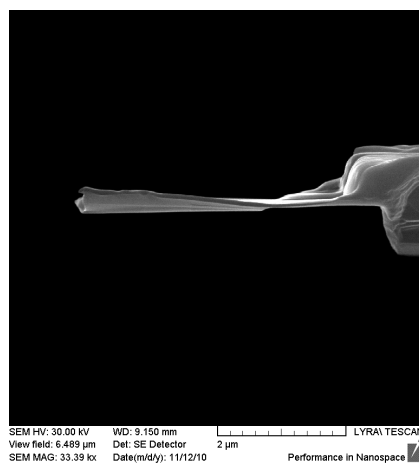
Prúd je volený 250 pA a leštenie prebieha z oboch strán vzorky. Aby sa eliminoval typický V-tvar vzorky vyplývajúci z rozdielnej vzdialenosti spodných a horných častí lamely od bodu fokusácie iónového zväzku, je lamela naklonená o $\pm 2^\circ$ vzhľadom ku kolmej polohe iónového tubusu. Lamela je stenčená pod 100 nm (obr. 6.8).



Obr. 6.8: Lamela transparentná pre elektrónový zväzok v TEM.

Dopadom vysokoenergetických iónov na vzorku dochádza k vzniku amorfnej vrstvy a redepozícii materiálu. Tieto efekty sú nežiaduce pre TEM s vysokým rozlíšením a ich potlačenie je možné znížením energie dopadajúcich iónov. K dolešteniu niektorých lamiel prezentovaných v tejto práci bola zvolená energia iónového zväzku 10 keV a prúd 250 pA. Taktiež bol zväčšený

uhol náklonu na hodnotu $\pm 7^\circ$. Hrúbka finálnej lamely je približne 60 nm (obr. 6.9).



Obr. 6.9: Hrúbka výslednej lamely.

Kapitola 7

Výsledky a diskusia

K štúdiu vrstiev oxidu céru naprašovaných na povrch kremíku, resp. uhlíku metódou TEM bolo pripravených niekoľko sérií vzoriek so zameraním sa na parametre ovplyvňujúce kontrast, morfológiu a zloženie vzoriek. Všetky vzorky boli vytvorené analogickým postupom popísaným v predchádzajúcej kapitole.

7.1 Štúdium vzoriek vrstiev $Pt-CeO_2/HOPG$ so zameraním sa na rôzne ochranné vrstvy

Vrstva $Pt-CeO_2$ bola pripravená nereaktívnym rádiofrekvenčným magnetrónovým naprašovaním na uhlíkový materiál HOPG. Jedná sa o vysoko-usporiadaný pyrolitický grafit (z angl. *Highly ordered pyrolytical graphite*), synteticky pripravený materiál, ktorý sa od prírodného grafitu líši vysokou čistotou (výskyt nečistôt menej ako 10 ppm [47]) a neprítomnosťou defektov. Jednotlivé uhlíkové atómy sú usporiadané s presnosťou 1° a ich vzdialenosť v hexagonálnej štruktúre je 0,1415 nm. Vrstvy sú zoradené *ABAB* so vzdialenosťou 0,3354 nm pootočením atómov o 120° . Povrchová vrstva je atomárne hladká, čo predstavuje veľkú výhodu pri depozícii iných častíc a štúdiu ich morfológie.

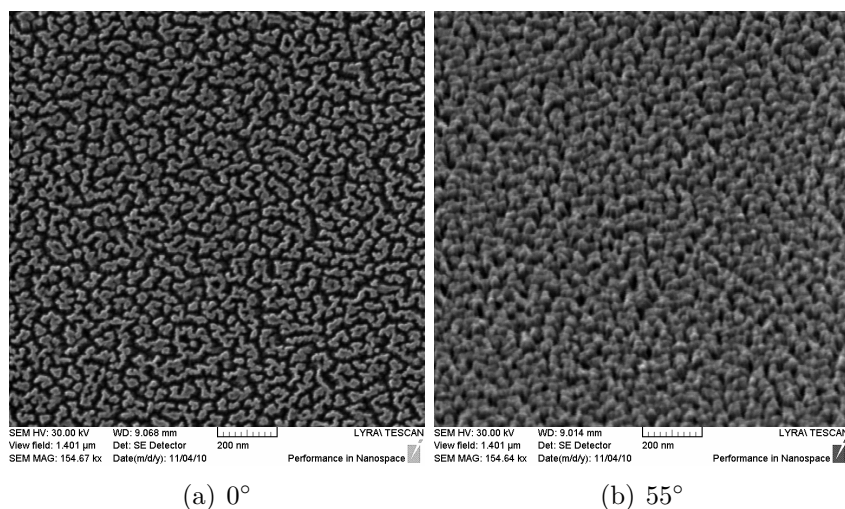
Naprašenie vrstvy $Pt-CeO_2$ trvalo 20 min., čo odpovedá 20 nm hrubému súvislému filmu. $Pt-CeO_2$ však na uhlíkovom substráte vytvára poréznu štruktúru s nerovným povrchom, preto je očakávaná hrúbka väčšia. Povrch deponovanej vrstvy je zobrazený pomocou SEM kolmo k zväzku a pod uhlom 55° na obrázku 7.1.

V snahe dosiahnuť čo najlepší materiálový kontrast bolo zvolených niekoľko ochranných vrstiev z rôznych materiálov:

Pt

Depozícia platiny prostredníctvom elektrónového a iónového zväzku za súčasného vstrekovania plynu prebiehala vnútri mikroskopu tak, ako je popísané v kapitole 6.1. Parametre lúčov pri depozícii sú zaznamenané v tabuľke 7.1. Žiaľ, pri finálnej úprave nebolo použité druhé leštenie so zníženou energiou iónového zväzku. Preto je hrúbka lamely 120 nm. Taktiež z toho vyplýva väčšia amorfná vrstva a množstvo redeponovaných častíc.

Na obrázku 7.2 vidíme snímok prostredníctvom STEM z pripravenej lamely. Porézna štruktúra je jasne viditeľná, avšak rozhranie medzi vrstvou $Pt-CeO_2$

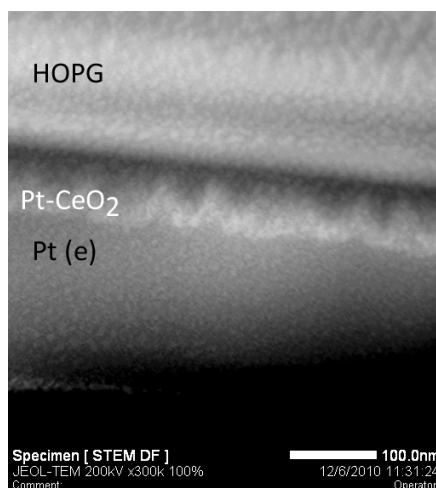


Obr. 7.1: Povrch vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ zobrazený SEM.

proces	energia zväzku [keV]	prúd zväzku [pA]	dwell time [μs]	overlap
elektrónová depozícia	30	500	0,08	4
iónová depozícia	30	250	0,2	1

Tabuľka 7.1: Hodnoty parametrov elektrónového a iónového zväzku pre depozíciu platínovej ochrannej vrstvy.

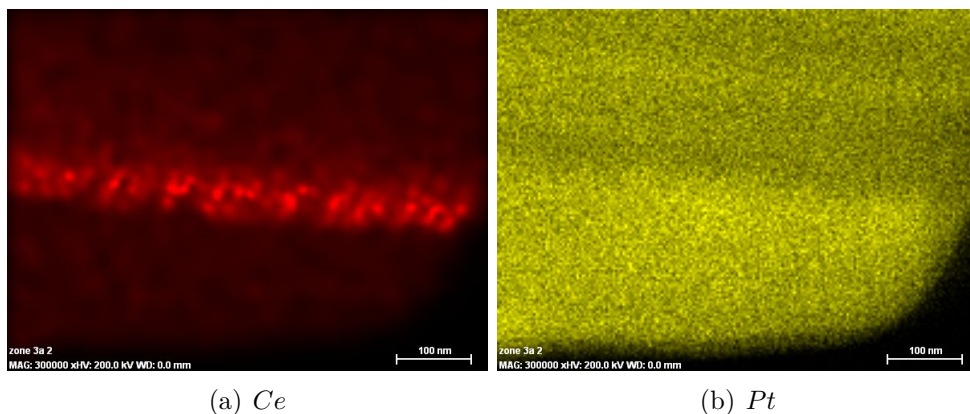
a ochrannou vrstvou platiny deponovanej elektrónmi nie je zreteľné. To je spôsobené predovšetkým nevhodnou voľbou materiálu ochrannej vrstvy. Samotná skúmaná vrstva obsahuje okrem céru i platínu, a preto rozhranie s ochrannou vrstvou zaniká.



Obr. 7.2: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ s platínovou ochrannou vrstvou zobrazená STEM.

Na tomto snímku je viditeľné, že kvôli nedostatočnému lešteniu nie je úplne odstránený redeponovaný materiál. Redeponované častice platiny pokrývajú uhlí-

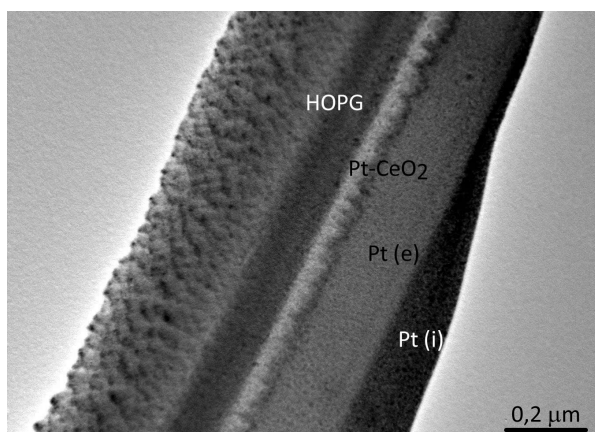
kový substrát, čím dochádza k modifikácii očakávaného kontrastu (uhlíkový substrát sa javí rovnako svetlý ako platinová ochranná vrstva). Tento efekt je zrejмый i z prvkových máp analýzy EDX tejto oblasti (obr. 7.3). Platina i céer boli identifikované okrem deponovaných vrstiev i v oblasti uhlíkového substrátu. Taktiež nie je možné určiť percentuálne zastúpenie platiny v skúmanej vrstve.



Obr. 7.3: Prvkové mapy lamely vzorky $Pt-CeO_2/HOPG$ s platinovou ochrannou vrstvou získané analýzou EDX.

Napriek nedostatkom pripravenej vzorky je väčšia hrúbka lamely výhodná pre analýzu EDX. Pri hrubšej vzorke získame vyššiu intenzitu signálu, čím je možné skrátiť čas potrebný k detekcii prvkovej mapy a potlačiť prípadný drift (posun) vzorky.

O niečo lepší kontrast ponúka snímok vytvorený pomocou HRTEM (obr. 7.4), z ktorého je možné určiť hrúbku vrstvy $Pt - CeO_2$. Tá bola stanovená na 40 – 50 nm.



Obr. 7.4: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ s platinovou ochrannou vrstvou zobrazená HRTEM.

W

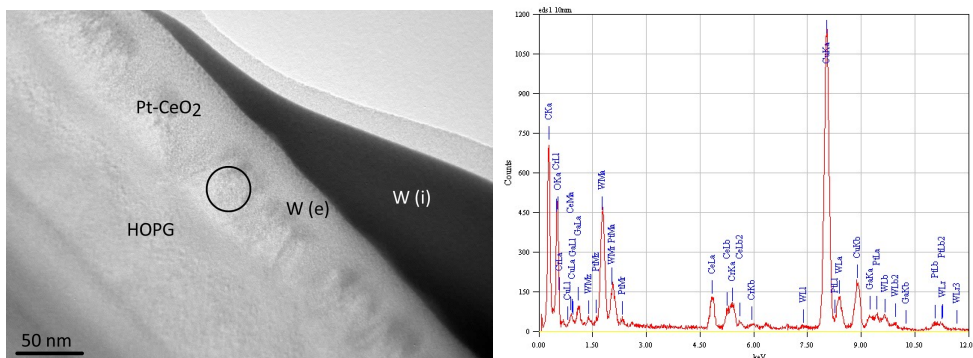
Volfrám sa ponúka ako jedna z možných alternatív ochrannej vrstvy. Deponované vrstvy elektrónovým i iónovým zväzkom vytvárajú presné a ostrohranné

štruktúry. Jednotlivé parametre sú zaznamenané v tabuľke 7.2. Hodnoty energií a prúdov sú rovnaké ako pri platinovej vrstve, nepatrná zmena nastáva iba v čase depozície (predĺženie o 1 min. pre oba zväzky). Pri tvorbe lamely bolo aplikované i leštenie so zníženou energiou zväzku na 10 keV. Avšak nepodarilo sa eliminovať typický V-tvar vzorky, preto hrúbka v hornej časti je 60 nm, zatiaľ čo v dolnej približne 140 nm.

proces	energia zväzku [keV]	prúd zväzku [pA]	dwell time [μs]	overlap
elektrónová depozícia	30	500	0,08	1
iónová depozícia	30	250	0,2	1

Tabuľka 7.2: Hodnoty parametrov elektrónového a iónového zväzku pre depozíciu volfrámovej ochrannej vrstvy.

Lamela zobrazená pomocou HRTEM je na obrázku 7.5(a). Ako vidíme, kontrast síce nie je pre tento typ vrstvy dostatočný, ale veľkou výhodou je, že v ochrannej časti vzorky sa nenachádza rovnaký materiál ako v skúmanej vrstve. Preto je možné stanoviť percentuálne zastúpenie jednotlivých elementov vrstvy. Na obrázku 7.5 vidíme spektrum EDS z vyznačenej oblasti, kde relatívna koncentrácia platiny bola určená z intenzitných pomerov pík *Ce*, *O* a *Pt* na 5,82 %wt.



(a) Snímok analyzovanej oblasti vytvorený prostredníctvom HRTEM

(b) Spektrum získané analýzou EDS

Obr. 7.5: Snímok HRTEM a analýza lamely metódou EDS zo vzorky *Pt – CeO₂/HOPG* s volfrámovou ochrannou vrstvou na povrchu.

SiO

Aby bol získaný dostatočný kontrast, je potreba voliť prvky z navzájom opačných častí Mendelejevovej tabuľky (horná/dolná), tj. s rozdielnymi hmotnosťami. Túto podmienku spĺňa pre vrstvu *Pt – CeO₂* napríklad kremík. Systém GIS ponúka prekursor označený ako izolátor s chemickým zložením $C_5H_{20}O_5Si_5$. Depozícia tohto materiálu je využívaná najmä v mikroelektronike k tvorbe nevodivých premostení.

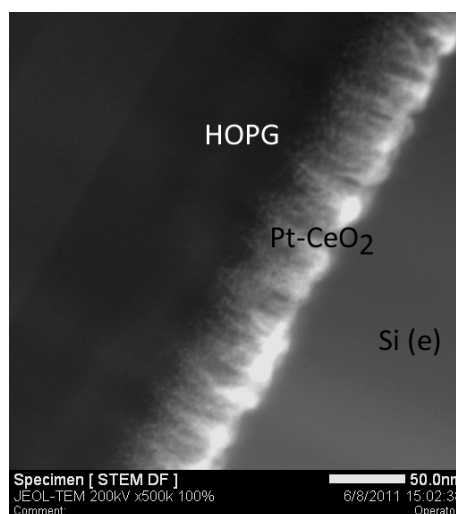
Pre elektrónový lúč s energiou 30 keV prevažovalo odprašovanie prekursoru nad depozíciou, preto bola energia elektrónov znížená na hodnotu 5 keV. Avšak

zvolenému prúdu 500 pA odpovedala stopa zväzku 16 nm, čo v porovnaní s priemerom lúča pri depozícii *Pt* alebo *W* vrstvy (2,6 nm) je až šesťnásobne vyššia hodnota. Preto bola predĺžená doba zotrvania lúča na jednom mieste na 0,2 μm . Pri týchto parametroch (viď tab. 7.3.) bola rýchlosť depozície až dvakrát vyššia ako u iných materiálov. Vrstva deponovaná iónmi sa ochotne vytvárala na akejkoľvek nerovnosti povrchu, čo spôsobovalo určitú nevýhodu, najmä pri pripájaní lamely k hrotu a mriežke pre TEM. Z tohto dôvodu bol pri týchto procesoch oxid kremíku nahradený platinou. Zároveň pri interakcii kremíkovej vrstvy s gáliovými iónmi dochádzalo k rýchlemu odprašovaniu materiálu, z čoho vyplýva pomerne veľká hrúbka lamely (170 nm).

Snímok z STEM (obr. 7.6) má dostatočný kontrast a zreteľne vidieť spôsob rastu skúmanej vrstvy (bližší popis viď kapitolu 7.3).

proces	energia zväzku [keV]	prúd zväzku [pA]	dwell time [μs]	overlap
elektrónová depozícia	5	500	0,2	1
iónová depozícia	30	250	6	1

Tabuľka 7.3: Hodnoty parametrov elektrónového a iónového zväzku pre depozíciu kremíkovej ochrannnej vrstvy.



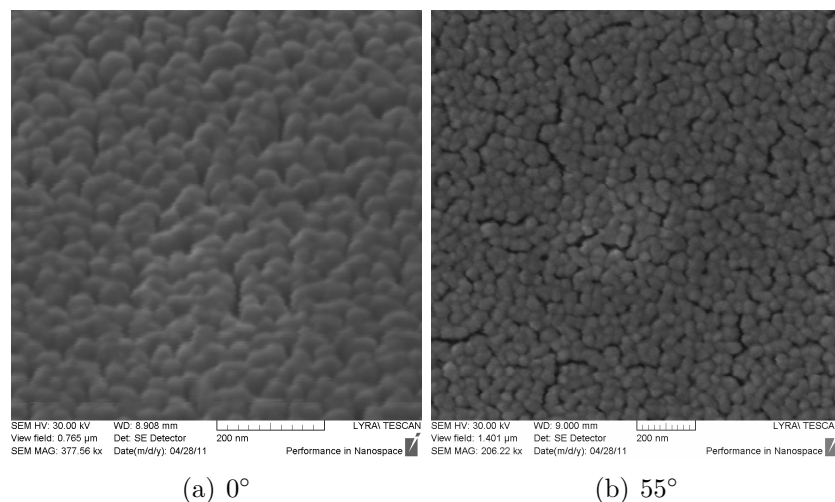
Obr. 7.6: Lamela vzorky *Pt – CeO₂/HOPG* s kremíkovou ochrannou vrstvou zobrazená STEM.

Au

Bolo zistené, že pri vytváraní ochrannnej vrstvy iónmi dochádza k odprašovaniu povrchovej časti vzorky a prenikaniu materiálu do hĺbky niekoľkých nm. Tomuto efektu je možné predísť pri použití depozície elektrónmi, ako je uvedené vyššie. Iným spôsobom popísaným v [46] je pokrytie celej vzorky tenkým filmom vytvoreným prostredníctvom vákuového naparovania.

Zlatý film bol naparený ohrevom lodičky obsahujúcej zlato prúdom 32 A. Rýchlosť depozície bola stanovená z merania hrúbky súvislej vrstvy na 0,004 nm/s.

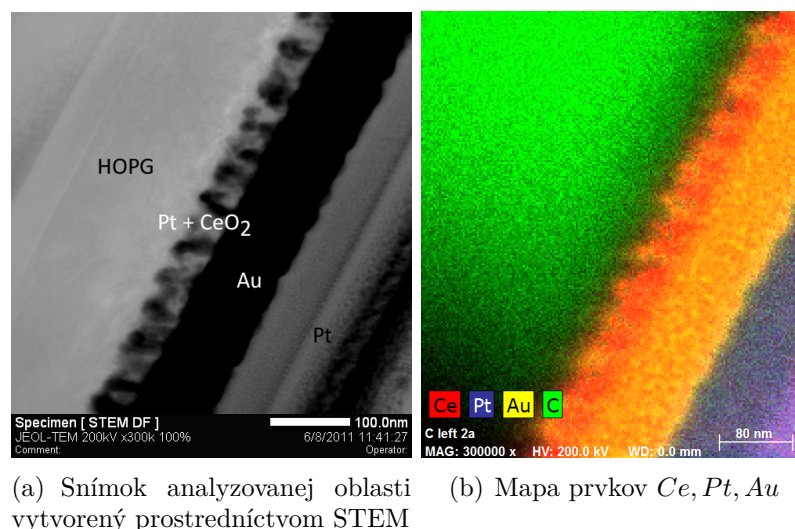
Podľa autorov článku [46], preniknú gáliové ióny do hĺbky väčšej ako určuje výpočet SRIM (15 nm), pretože zlatá vrstva nie je kryštalická ale amorfná. Ako dostatočnú hrúbku filmu uvádzajú 60 nm, na čo bol pri depozícii braný ohľad. Zlato dekorovalo porézny povrch $Pt - CeO_2$ vrstvy (obr. 7.7).



Obr. 7.7: Povrch vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ so zlatou ochrannou vrstvou zobrazený SEM.

Napriek predpokladaným ochranným vlastnostiam zlatej vrstvy bola pri vytváraní lamely ochranná vrstva deponovaná najskôr elektrónmi a následne iónmi. Keďže bol kladený dôraz na materiálovú charakteristiku vzorky, bola hrúbka lamely 380 nm dostatočná.

Na detailnejšom snímku z STEM (obr. 7.8(a)) je zrejmé, že zlato preniklo do poréznej štruktúry skúmanej vrstvy. To však poskytuje výhodu v presnosti merania hrúbky vrstvy oxidu. Dá sa predpokladať, že zlato vyplnilo všetky dutiny poréznej vrstvy, ale nepreniklo do uhlíkového substrátu. Tým získame jasnejšie rozhranie medzi substrátom, študovanou vrstvou a deponovanou vrstvou zlata. Hrúbka $Pt - CeO_2$ vrstvy (40-45 nm) je o niečo menšia ako v predchádzajúcom určení, hrúbka filmu Au je 90 nm. Usporiadanie jednotlivých vrstiev je zrejmé z prvkovej mapy analýzy EDX uvedenej na obrázku 7.8.



Obr. 7.8: Prvková mapa lamely vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ so zlatou ochrannou vrstvou získaná analýzou EDX.

7.2 Štúdium vzoriek vrstiev CeO_2 so zameraním sa na rôzne druhy substrátov

K štúdiu morfológie a spôsobu rastu vrstvy $Pt - CeO_2$ boli okrem HOPG použité i iné uhlíkové substráty. Taktiež bola študovaná vrstva CeO_2 deponovaná na rozhranie kremíku a uhlíku.

Podmienky depozície na uhlíkové substráty boli rovnaké ako u predchádzajúcich vzoriek. Za materiál ochrannej vrstvy bola zvolená platina s parametrami elektrónového a iónového zväzku uvádzanými vyššie. Jedná sa o tradičnú prípravu vzoriek, avšak bez prítomnosti druhého leštenia (energia iónov 10 keV), z čoho vyplýva veľká hrúbka amorfnej vrstvy.

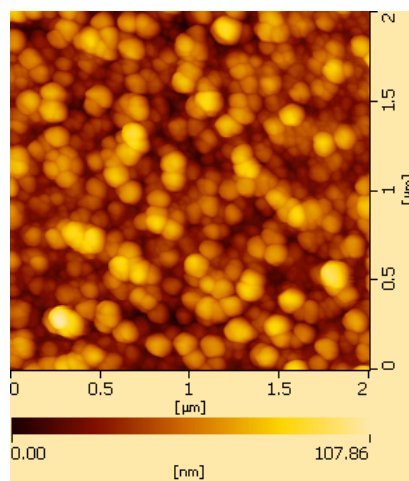
Postup prípravy vzorky s rozhraním je popísaný v konkrétnom odstavci.

Diamantu-podobný uhlík

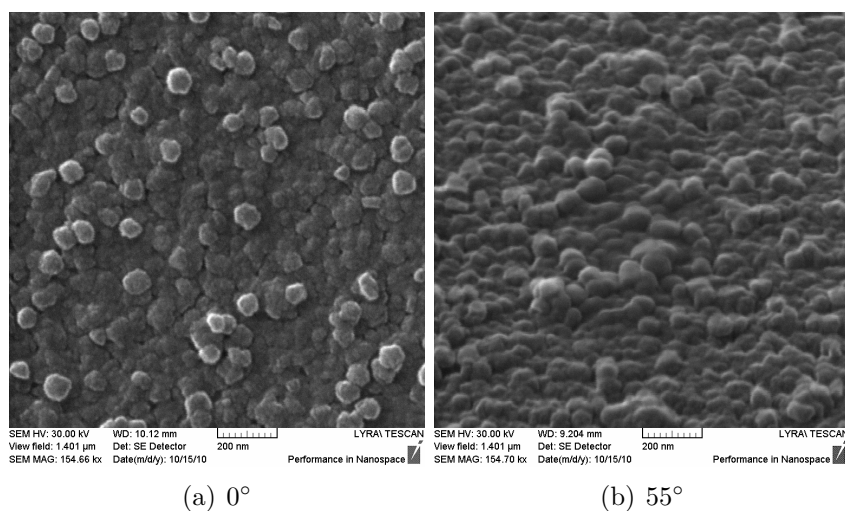
Základné vlastnosti diamantu-podobného uhlíku sú načrtnuté v kapitole 2.2. Ako je uvedené, jedná sa o tvrdý materiál s vlastnosťami približujúcimi sa diamantu. Jeho povrch bol študovaný prostredníctvom mikroskopie atomárnych síl (AFM) (obr. 7.9).

Morfológia deponovanej vrstvy $Pt - CeO_2$ dekoruje povrch samotného substrátu a nie je porézna na rozdiel od $Pt - CeO_2/HOPG$, ako je vidieť na obrázku 7.10.

Výsledná hrúbka lamely bola pod 50 nm, ale i napriek takto tenkej lamele nebola vzorka vhodná pre HRTEM. Hlavným dôvodom bola amorfná vrstva, ktorá tvorila významnú časť lamely. Na zázname z STEM (obr. 7.11) vidíme nerovnomernú hrúbku skúmanej vrstvy.



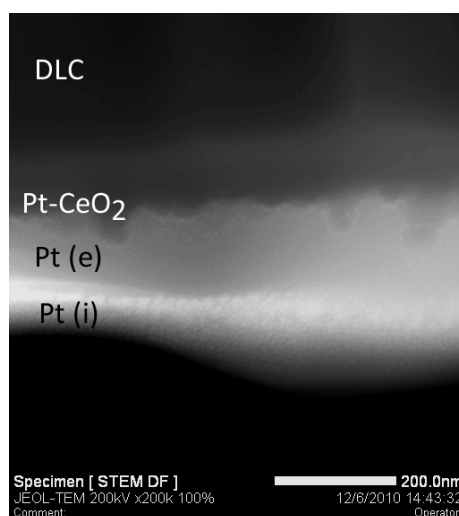
Obr. 7.9: Snímok AFM z čistého povrchu DLC.



(a) 0°

(b) 55°

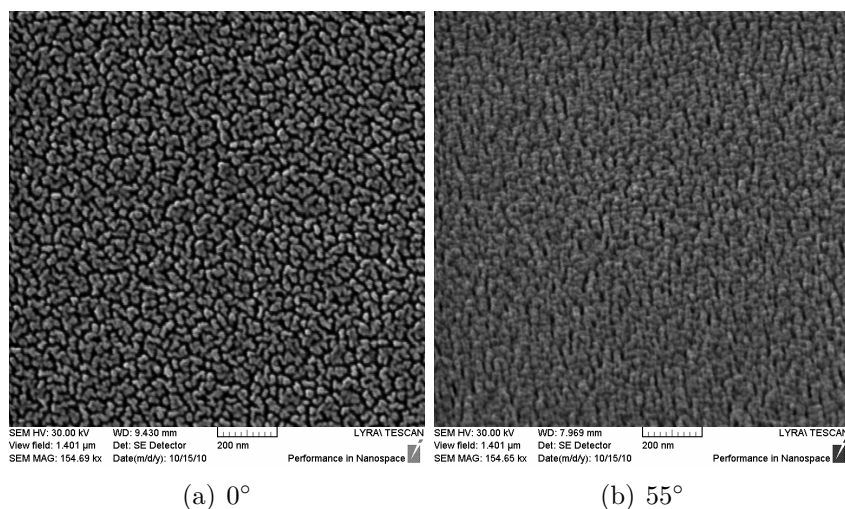
Obr. 7.10: Povrch vzorky $Pt - CeO_2/DLC$ zobrazený SEM.



Obr. 7.11: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/DLC$ zobrazená STEM.

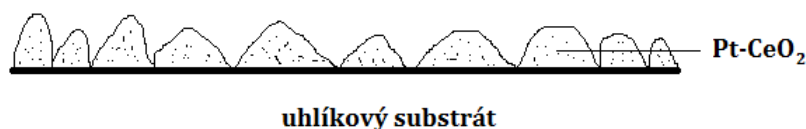
Sklený uhlík

Ako je vidieť na obrázku 7.12, depozit $Pt - CeO_2$ vytvára na sklenom uhlíku poréznu vrstvu podobne ako na HOPG.



Obr. 7.12: Povrch vzorky $Pt - CeO_2/GC$ zobrazený SEM.

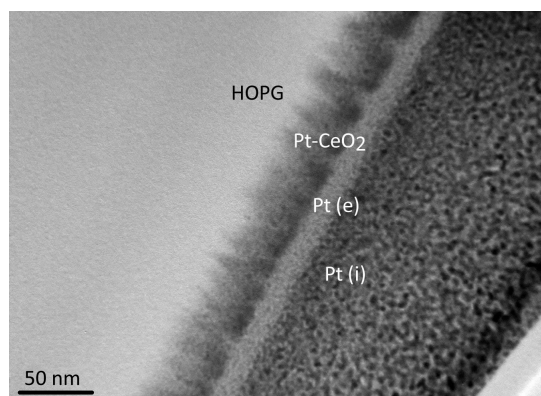
Predpokladali sme, že k rastu vrstvy na mäkkých uhlíkových materiáloch dochádza vďaka adsorpcii častíc Ce , O a Pt na povrchu substrátu a ich následnej difúzii po povrchu. Tím by došlo k vytvoreniu poréznej vrstvy s hladkým rozhraním medzi vrstvou a substrátom, ako je znázornené na obrázku 7.13.



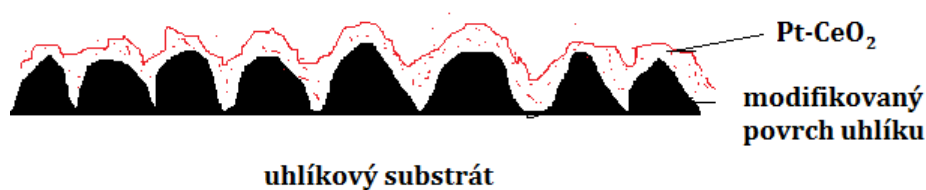
Obr. 7.13: Náčrt predpokladanej morfológie vzorky.

Ako ukazuje záznam z HRTEM (obr. 7.14), $Pt - CeO_2$ poréznu vrstvu naozaj vytvára. Hrúbku samotnej vrstvy však nie je možné jednoznačne určiť, pretože rozhranie medzi uhlíkom a depozitom je neostré (pohybuje sa v rozpätí 35 – 45 nm). Na snímku vidíme pod platinovou ochrannou vrstvou dve zvlnené štruktúry.

Na základe materiálového kontrastu je možné predpokladať, že priamo pod ochrannou vrstvou sa nachádza vrstva oxidu céru (zhodne s počiatočnou úvahou). Avšak druhá zvlnená štruktúra je rovnako svetlá ako celý substrát. Na základe týchto zistení je predložená hypotéza, ktorá tvrdí, že dochádza k modifikácii rovného uhlíkového povrchu vplyvom depozície vrstvy oxidu céru. Zistená morfológia vrstiev je načrtnutá na obrázku 7.15.



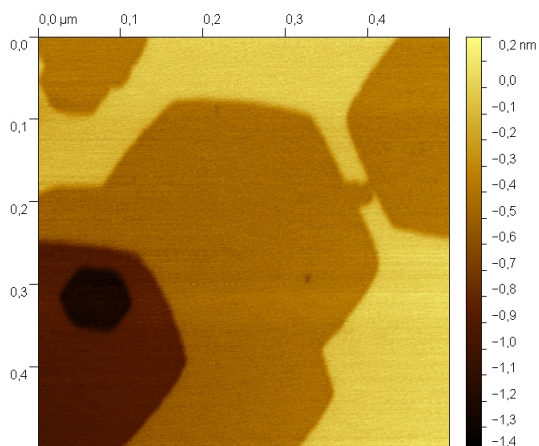
Obr. 7.14: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/GC$ zobrazená HRTEM.



Obr. 7.15: Náčrt zistenej morfológie vzorky.

Uhlíková fólia

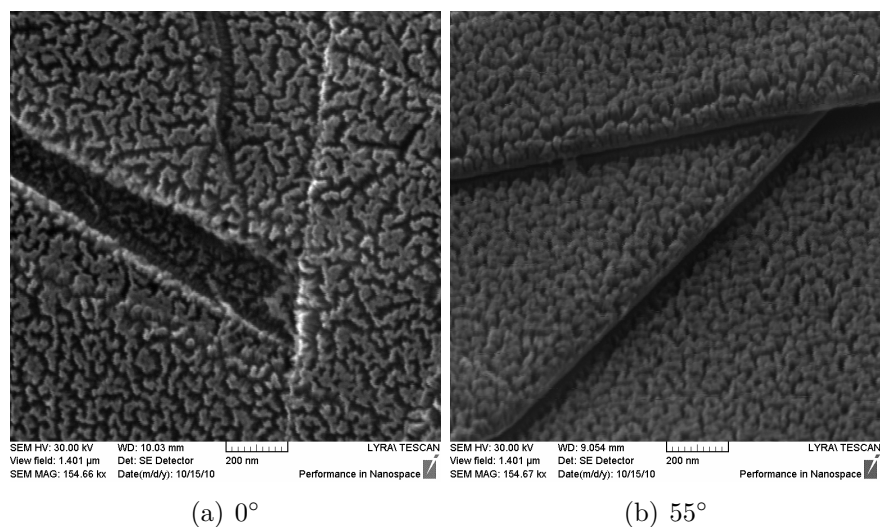
Tento substrát je zložený z viacerých grafitových plátov, ktorých povrch je atómarne hladký (viď obr. 7.16).



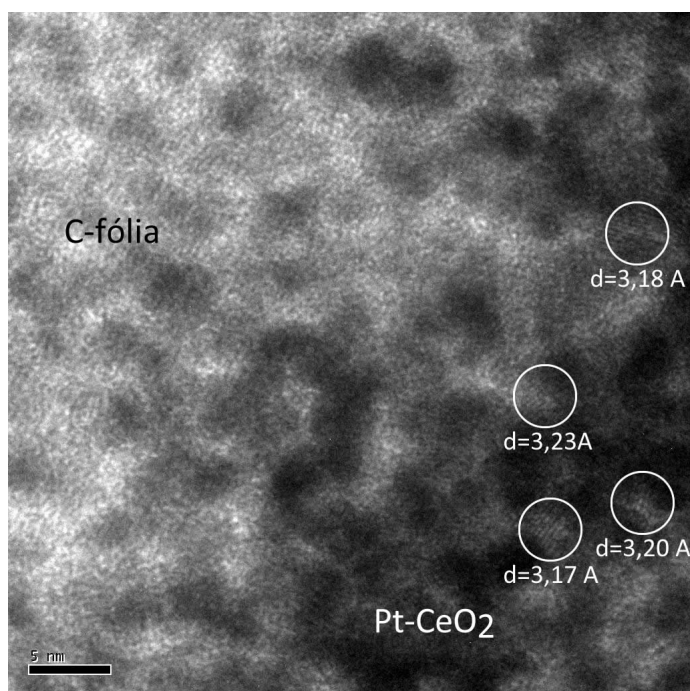
Obr. 7.16: Snímok AFM z čistého povrchu C-fólie.

Po naprášení vrstvy oxidu céru dopovaného platinou dochádza k formovaniu typickej poréznej štruktúry (obr. 7.17). Lamela z tejto vzorky bola pripravená tradičným spôsobom a výsledná hrúbka bola pod 60 nm.

Okrem zistenia hrúbky (50 nm) a štruktúry vrstvy bolo možné pomocou HR-TEM identifikovať kryštalické časti vzorky s medzirovinovými vzdialenostami od veľkosti 3,18 Å do 3,23 Å. Na obrázku 7.18 sú jednotlivé kryštály označené, s príslušnou hodnotou medzirovinnej vzdialenosti.



Obr. 7.17: Povrch vzorky $Pt - CeO_2/C$ – fólia zobrazený SEM.



Obr. 7.18: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/C$ – fólia zobrazená HRTEM.

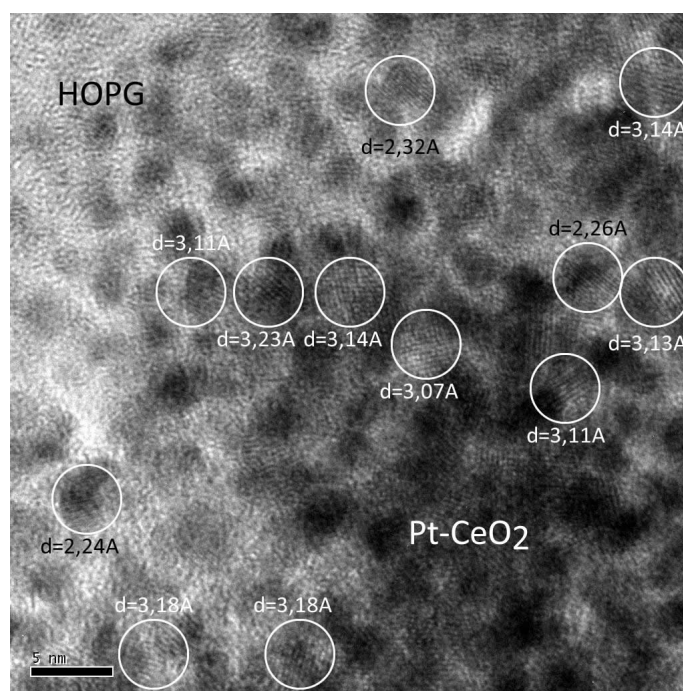
HOPG

Charakteristika vrstvy $Pt-CeO_2$ na HOPG prostredníctvom SEM, STEM a EDX je uvedená v predchádzajúcej kapitole. Táto časť je zameraná predovšetkým na výsledky zistené pomocou HRTEM.

Na obrázku 7.19 je označených niekoľko kryštálov i s príslušnými medzirovinnými vzdialenosťami. Pri porovnaní s kryštalografickou databázou je možné priradiť niektoré hodnoty kryštalickým rovinám daného prvku. V svetlej časti snímku odpovedá medzirovinná vzdialenosť roviny uhlíku. To potvrdzuje predchádzajúce úvahy o zmene povrchovej štruktúry substrátu.

V hornej časti študovanej vrstvy sa najčastejšie vyskytujú hodnoty 2,21 – 2,29 Å. Tie korešpondujú s hodnotou 2,26 Å pre rovinu (101) čistej platiny [48]. Keďže bola platina použitá i v ochrannej vrstve lamely, nie je zrejmé, či tieto kryštály odpovedajú naprášeným časticiam alebo deponovanej ochrannej vrstve.

Najčastejšie sa vyskytujúce hodnoty 3,18 – 3,26 Å sú priradené zlúčeninám céru. Tie môžu vyhovovať: CeO_2 roviny (101) so vzdialenosťou 3,15 Å, zlúčeninám s platinou, napr. $CePt_5$ - rovina (101) so vzdialenosťou 3,19 Å alebo karbidom céru, napr. CeC_2 - rovina (110) so vzdialenosťou 3,24 Å [48]. K jednoznačnému stanoveniu je potrebné vedieť hodnoty dvoch medzirovinných vzdialeností a príslušného uhlu, ktorý zvierajú. Žiaľ, tieto hodnoty sa nám pre daný typ substrátu nepodarilo zistiť.



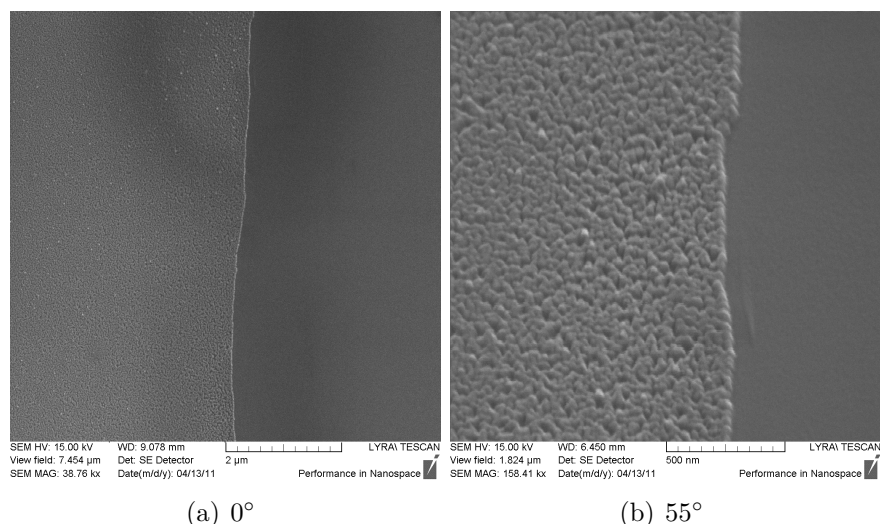
Obr. 7.19: Lamela vzorky $Pt - CeO_2/HOPG$ zobrazená HRTEM.

Ako už bolo uvedené pri sklenom uhlíku, vplyvom depozície dochádza k modifikácii uhlíkového povrchu. Tento fakt podporujú aj snímky z STEM, z lamiel s kremíkovou a zlatou ochrannou vrstvou (viď obr. 7.6 a 7.8(a)).

Kremík a vrstva uhlíku na kremíku

Ako bolo ukázané v práci [5], vrstvy $(Pt-)CeO_x$ pripravené magnetronovým naprášovaním na povrchu Si rastú relatívne hladké. Aby sme podporili hypotézu hrubnutia povrchu uhlíku vplyvom depozície oxidu céru, pripravili sme vrstvu uhlíku na časti zoxidovaného kremíkového substrátu. Vrstva uhlíku s odhadovanou hrúbkou 30 nm (podľa času depozície) bola vákuovo naparená z uhlíkového vlákna. Nasledovalo magnetronové naprášenie 3 nm vrstvy CeO_2 . Výsledný povrch je zobrazený prostredníctvom SEM na obrázku 7.20.

Lamela bola vyrobená tradičným postupom s prítomnosťou leštenia na nižšej energii zväzku. Aby sme predišli vytváraniu zlúčenín s platinou, bol ako materiál ochrannej vrstvy zvolený volfrám.



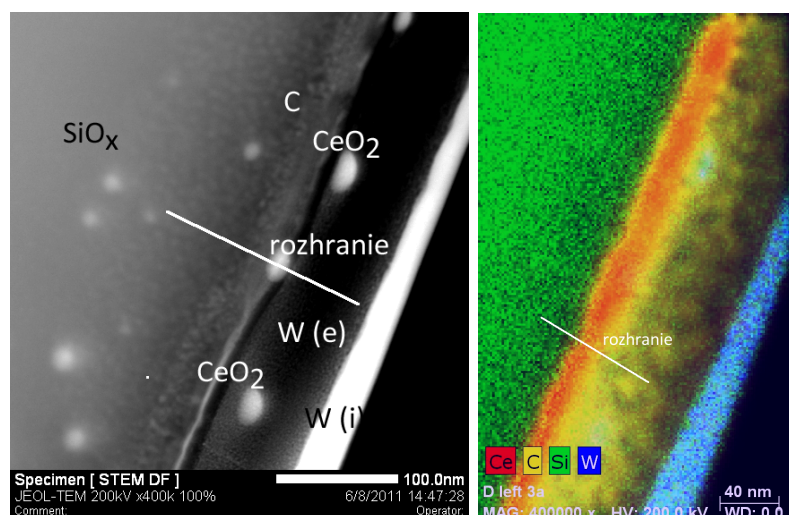
Obr. 7.20: Povrch vrstvy CeO_2 deponovanej na kremík a vrstvu uhlíku na kremíku zobrazený SEM.

Z predchádzajúcich zistení a snímok SEM sme očakávali porézny oxid céričitý na uhlíkovom substráte, zatiaľ čo na kremíku spojitú neporéznu vrstvu tak, ako je znázornené na obrázku 7.21.



Obr. 7.21: Usporiadanie jednotlivých vrstiev a predpokladaná morfológia povrchu.

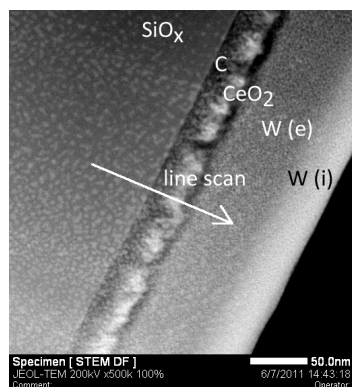
Rozhranie označené na snímku z STEM (obr. 7.22(a)) oddeľuje poréznu a neporéznu časť vrstvy oxidu céru. Opticky bol prechod medzi poréznu a neporéznu vrstvou iba veľmi ťažko identifikovateľný. Navyše miesto rozhrania je prekryté volfrámovou kvapkou. Pri určovaní vrstiev zľava doprava náleží svetlejšia časť zoxidovanému kremíkovému substrátu. V hornej časti vzorky nad rozhraním (porézna) je možné tušiť tmavú oblasť odpovedajúcu deponovanému uhlíku a svetlejšiu vrstvu patriacu poréznemu oxidu céru. V dolnej časti vzorky (neporézna) je viditeľný ostrý prechod medzi kremíkovým substrátom a veľmi svetlou neporéznu vrstvou CeO_2 . Tmavá oblasť nad oboma typmi vrstiev CeO_2 pravdepodobne náleží uhlíku pochádzajúcemu z depozície volfrámovej ochrannnej vrstvy. Ako prekurzor volfrámu je používaná zlúčenina $W(CO)_6$ a je možné predpokladať, že pri depozícii elektrónmi nebola energia zväzku dostatočná k tomu, aby boli všetky molekuly disociované a uhlík odstránený. V literatúre [49] je tento efekt označovaný ako „prechodná vrstva“ (z angl. *interfacial layer*). Viditeľnejší kontrast medzi jednotlivými typmi vrstiev je zobrazený na snímku prvkovej mapy analýzy EDX (obr. 7.22(b)).



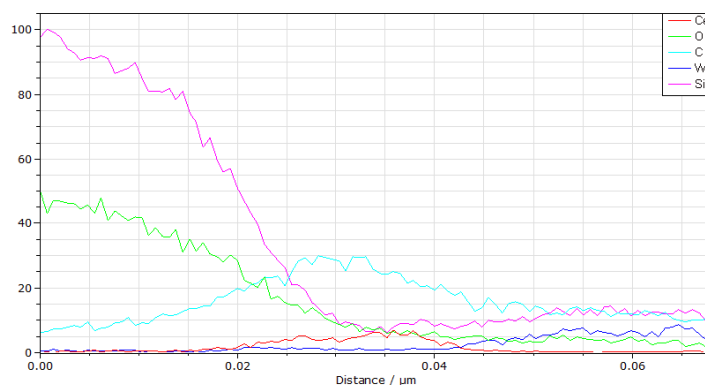
(a) Snímok rozhrania poréznej a neporéznej vrstvy CeO_2 vytvorený prostredníctvom STEM (b) Mapa EDX prvkov Ce, C, Si, W

Obr. 7.22: Snímok pomocou STEM a prvková mapa analýzy EDX z lamely vzorky $CeO_2/(C)/SiO_x/Si$.

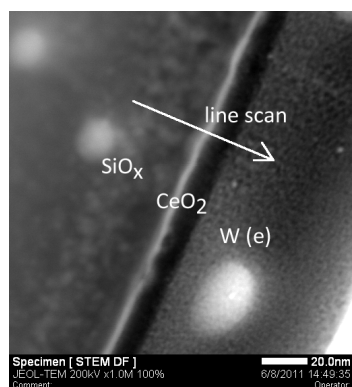
Rozhranie poréznej a neporéznej vrstvy oxidu céru bolo identifikované i použitím lineárneho skenovania analýzy EDX. Skenovanie prebiehalo od kremíkového substrátu smerom k volfrámovej ochrannnej vrstve tak, ako je znázornené na obrázkoch 7.23(a) a 7.23(c). Ako vidíme na obrázku 7.23(b) v poréznej časti vzorky najskôr „narastie“ spektrum uhlíka až následne céru. Spektrum uhlíka avšak poklesne iba mierne, čo je spôsobené predovšetkým prechodnou uhlíkovou vrstvou vznikajúcou pri depozícii volfrámu a veľkým obsahom zbytkového C v samotnej volfrámovej vrstve. V neporéznej časti nárast spektier prebieha obrátene (obr. 7.23(d)), tj. najprv je výrazný prírastok píku céru a až následne uhlíku, ktorý však, ako už bolo spomenuté vyššie, pochádza z ochrannnej vrstvy.



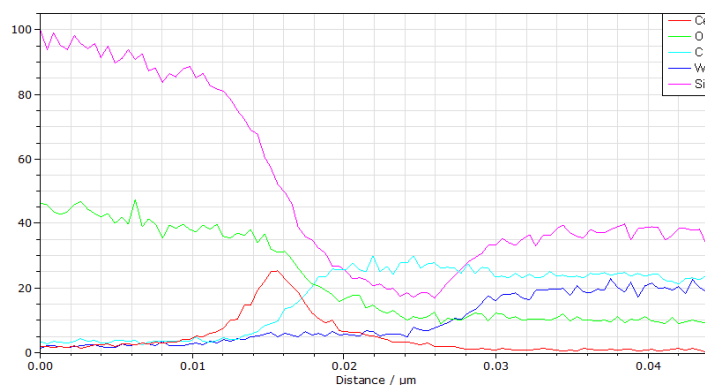
(a) Snímok poréznej časti vzorky pomocou STEM



(b) Spektrum EDX poréznej časti vzorky



(c) Snímok neporéznej časti vzorky pomocou STEM



(d) Spektrum EDX neporéznej časti vzorky

Obr. 7.23: Indetifikácia rozhrania opticky i analýzou EDX.

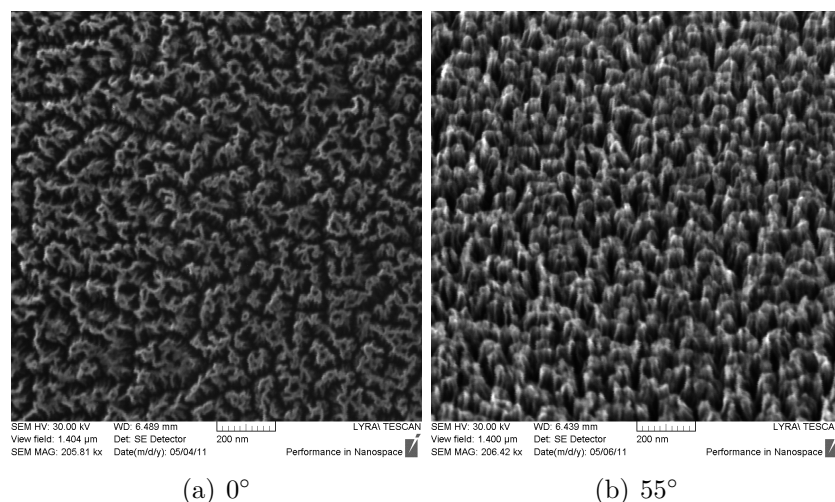
7.3 Štúdium vzoriek vrstiev CeO_2 so zameraním sa na rôzne hrúbky deponovanej vrstvy

Skúmanie oxidu céričitého bolo zamerané i na zmeny morfológie povrchu spôsobené narastajúcou hrúbkou vrstiev CeO_2 . Aby boli bližšie pochopené súvislosti týkajúce sa rastu vrstvy, bol použitý jednoduchší modelový systém, tj. oxid céru bez prítomnosti platiny. Ako substrát bola použitá uhlíková fólia. Vzorky boli pripravené magnetrónovým naprašovaním CeO_2 na po dobu 1, 5 a 20 min., čo odpovedá spojitkej vrstve o hrúbke 1, 5 a 20 nm. Pracovné podmienky depozície boli rovnaké ako pre predchádzajúce vzorky. Príprava lamely prebiehala tradične s platinovou ochrannou vrstvou.

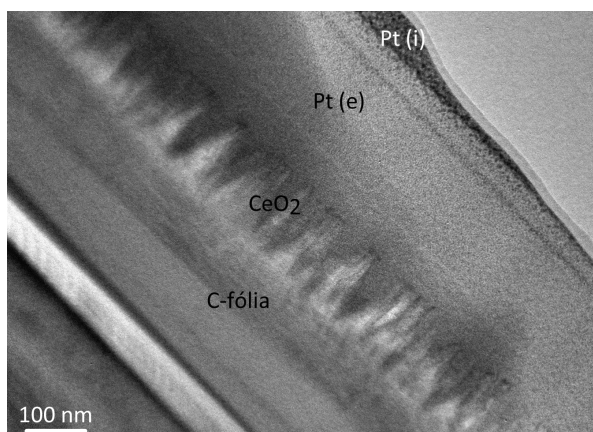
20 nm CeO_2/C – fólia

Povrch vzorky s naprašovanou vrstvou je na obrázku 7.24. Výsledná lamela má hrúbku pod 60 nm.

Zo snímku HRTEM (obr. 7.25) nie je možné presne určiť veľkosť vrstvy CeO_2 . Materiálový kontrast medzi jednotlivými prvkami je nedostatočný. Hrúbka celej štruktúry sa pohybuje medzi 120 – 200 nm.



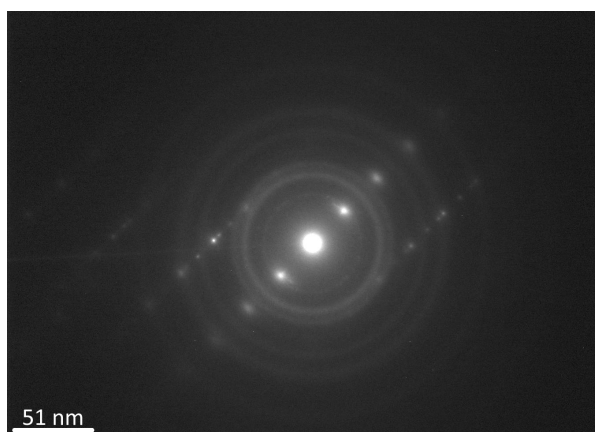
Obr. 7.24: Povrch vzorky CeO_2/C – fólia (20 nm) zobrazený SEM.



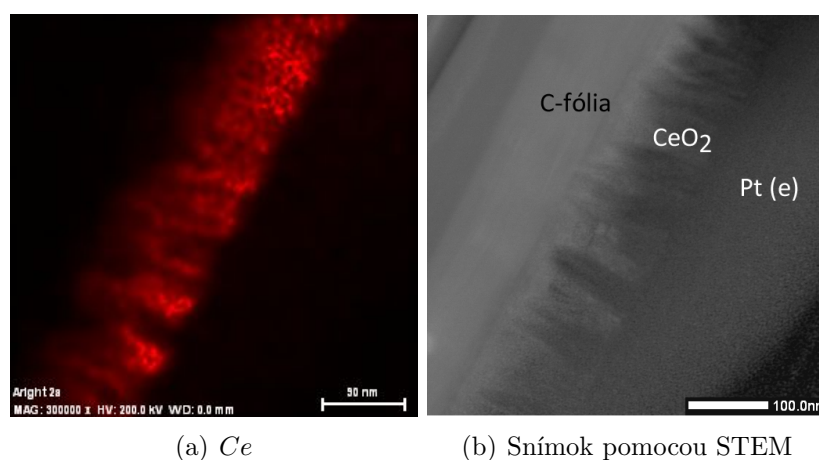
Obr. 7.25: Lamela vzorky CeO_2/C – fólia (20 nm) zobrazená HRTEM.

Obrázok z HRTEM tiež poukazuje na amorfnoť vrstvy. Tá je doložená i difrakčným obrazom (obr. 7.26), kde zachytené difrakčné maxima odpovedajú uhlíkovému substrátu. Nekryštalická vrstva nemusí vznikáť pri samotnom raste, ale môže byť spôsobená dopadom vysokoenergetického iónového zväzku, ako už bolo niekoľkokrát poznamenané.

Presnejšiu informáciu o hrúbke céru (približne 100 nm) nám podáva prvková mapa analýzy EDX (obr. 7.27(a)). Zároveň si je možné povšimnúť, že vrstva oxidu céru nerastie z hladkého substrátu, čo opäť potvrdzuje modifikáciu uhlíkového povrchu. Taktiež tomu nasvedčuje materiálový kontrast na snímku vytvoreného prostredníctvom STEM (obr. 7.27(b)).



Obr. 7.26: Difrakčný záznam vzorky CeO_2/C – fólia (20 nm).



(a) Ce

(b) Snímok pomocou STEM

Obr. 7.27: Prvková mapa lamely vzorky CeO_2/C – fólia (20 nm).

5 nm CeO_2/C – fólia

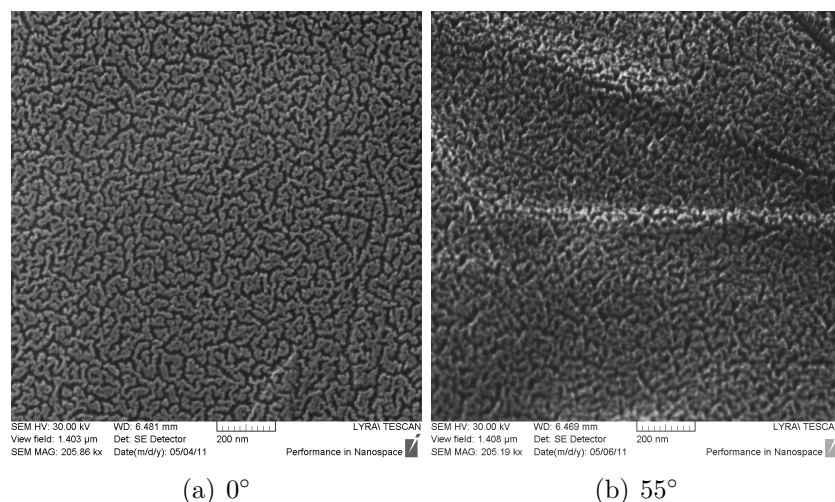
Morfológia vrstvy CeO_2 je zrejmá zo snímok SEM (obr. 7.28). Pripravená lamela má hrúbku približne 60 nm.

Na obrázku 7.29 z STEM je už na prvý pohľad z materiálového kontrastu zrejmé, že vlnitá štruktúra náleží rovnakému materiálu z akého je substrát, tj. uhlíku.

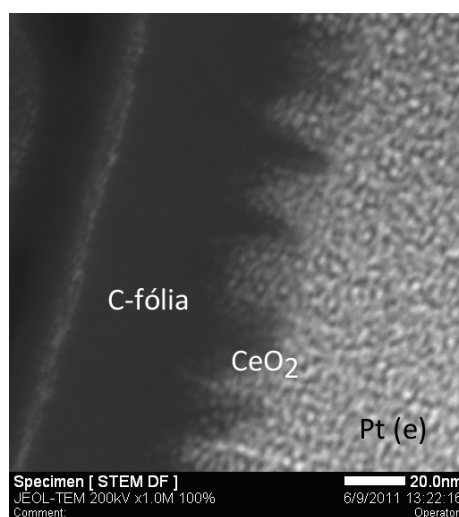
Ako bolo potvrdené analýzou EDX (obr. 7.30), cér sa nenachádza v tmavej zvlnenej oblasti, ale v šedivej prechodnej vrstve medzi substrátom a ochrannou vrstvou. Z lineárneho skenovania je zároveň možné zistiť hrúbku vrstvy oxidu céru. Zatiaľ čo v mieste vrcholu je jej hodnota približne 15 nm, v „údolí“ nadobúda dvojnásobok. To je spôsobené základným princípom transmisného elektrónového mikroskopu, tj. prechodom lúča skrz vzorku, čím sa hrúbka vrstvy v údolí a za ním nasledujúceho vrcholu sčíta.

Veľmi pozoruhodné je spektrum získané pozdĺž štruktúry (obr. 7.31). To poukazuje na fakt, že cér sa nenachádza v tmavých častiach, ale iba v ich okolí, čo opäť potvrdzuje predpoklad modifikácie uhlíkového povrchu a kompozíciu načrtnutú na obr. 7.15.

Kryštalická štruktúra bola pozorovaná prostredníctvom HRTEM (obr. 7.32)



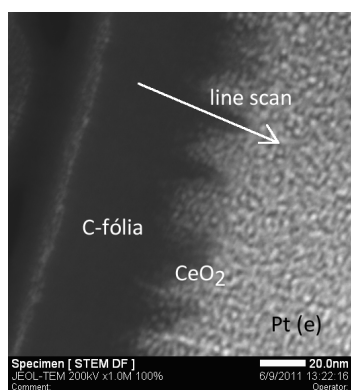
Obr. 7.28: Povrch vzorky CeO_2/C – *fólia* (5 nm) zobrazený SEM.



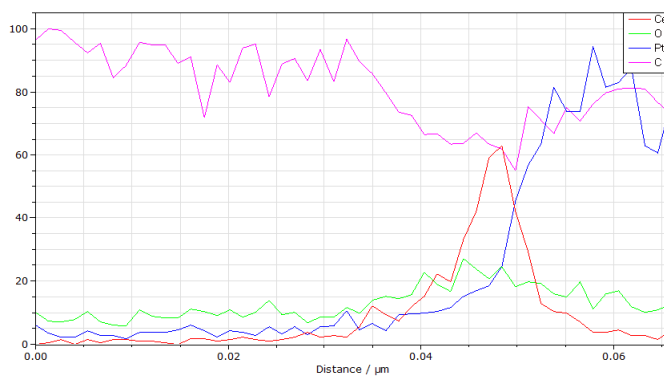
Obr. 7.29: Lamela vzorky CeO_2/C – *fólia* (5 nm) zobrazená STEM.

nad modifikovanou uhlíkovou oblasťou. Vo vrstve obsahujúcej tieto kryštály môže dochádzať k vzniku zlúčenín z kombinácie prvkov C , Ce a O . Interakciu atómov s platinovou ochrannou vrstvou nebudeme uvažovať. Medzirovinné vzdialenosti jednotlivých kryštálov by mohli odpovedať rovine (001) zlúčeniny CeC_2 s medzirovinnou vzdialenosťou $d=3,24 \text{ \AA}$, alebo rovine (111) zlúčeniny CeO_2 s medzirovinnou vzdialenosťou $d=3,12 \text{ \AA}$ [48]. Presné určenie kryštalografickej roviny a odpovedajúcej zlúčeniny je zložitý proces, pretože jednotlivé kryštály môžu byť vzhľadom k zväzku elektrónov natočené vobecne ľubovoľnej polohe. Navyše, ako už bolo spomenuté v kapitole 7.2, kryštály nie je možné presne identifikovať bez znalosti dvoch kryštalických rovín a uhlu, ktorý zvierajú. Táto informácia sa podarila získať iba u niektorých kryštalických častíc. U kryštálu zobrazenom na obrázku 7.33 boli zistené medzirovinné vzdialenosti $3,31 \text{ \AA}$, $3,22 \text{ \AA}$ a $2,76 \text{ \AA}$ a uhly 72° a 55° .

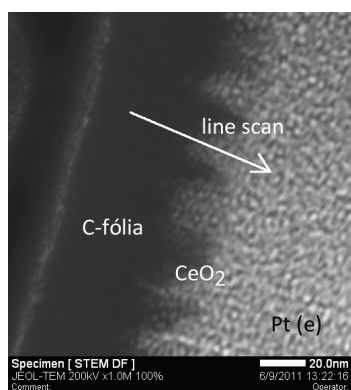
Pri porovnaní s kryštalografickou databázou [48] vidíme, že tieto hodnoty sa zhodujú so zlúčeninou CeC_2 , rovinou (111) a medzirovinnými vzdialenosťami



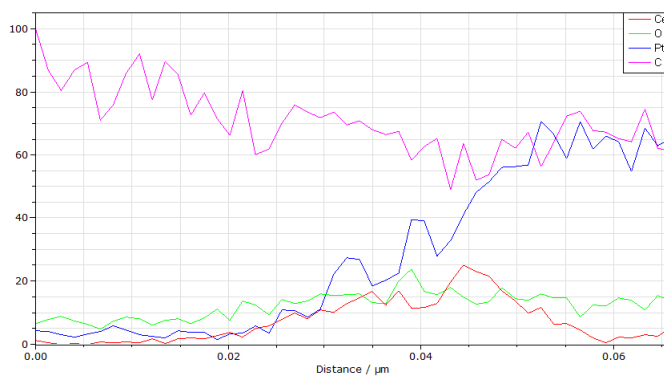
(a) Snímok oblasti lineárneho skenovania analýzou EDX pomocou STEM



(b) EDX spektrum

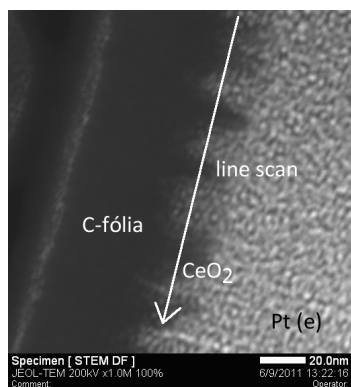


(c) Snímok oblasti lineárneho skenovania analýzou EDX pomocou STEM

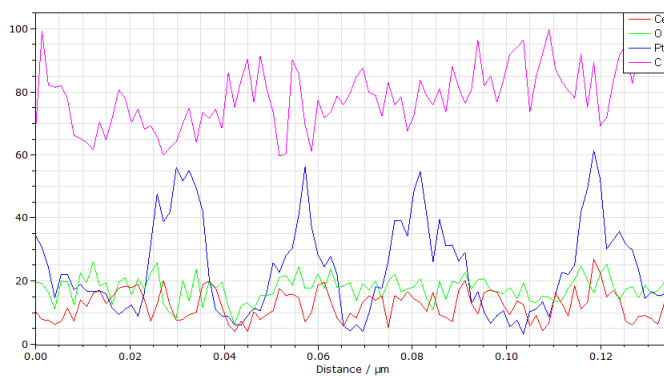


(d) EDX spektrum

Obr. 7.30: Určenie hrúbky vrstvy CeO_2 pomocou lineárneho skenovania analýzy EDX.

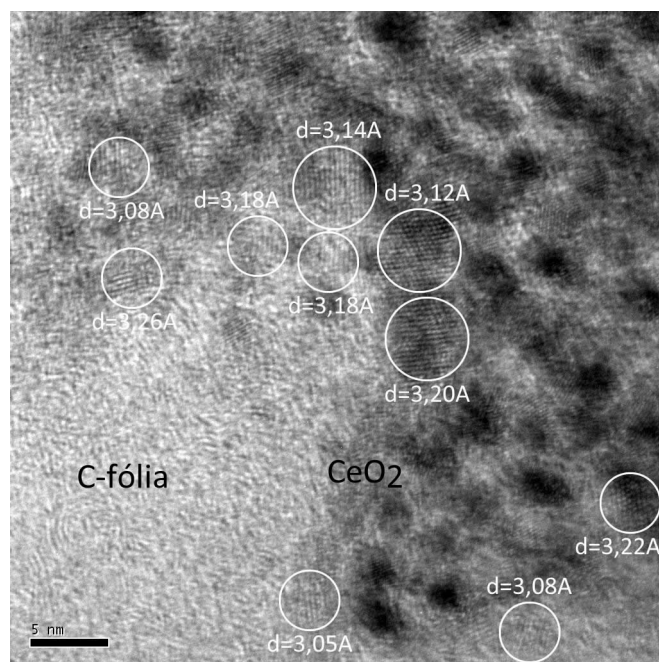


(a) Snímok oblasti lineárneho skenovania analýzou EDX pomocou STEM

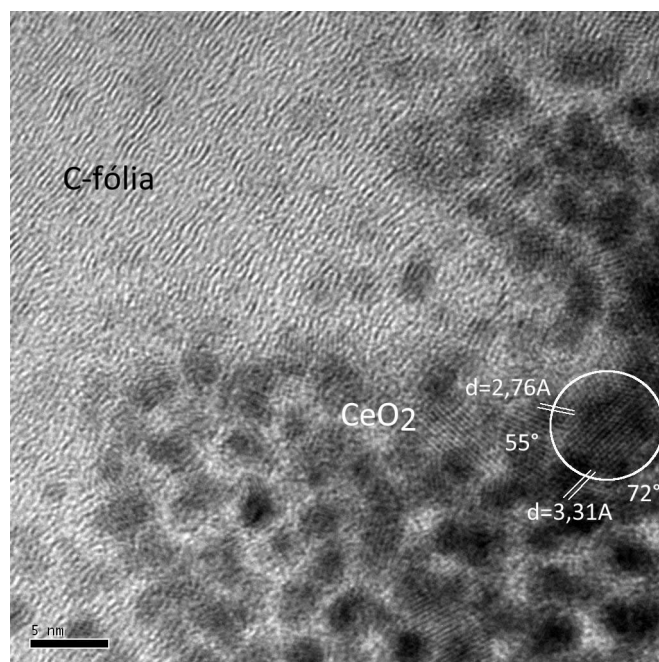


(b) EDX spektrum

Obr. 7.31: Určenie výskytu vrstvy CeO_2 pomocou lineárneho skenovania analýzy EDX.



Obr. 7.32: Snímok HRTEM zo vzorky CeO_2/C – fólia (5 nm) s označenými kryštálmi.

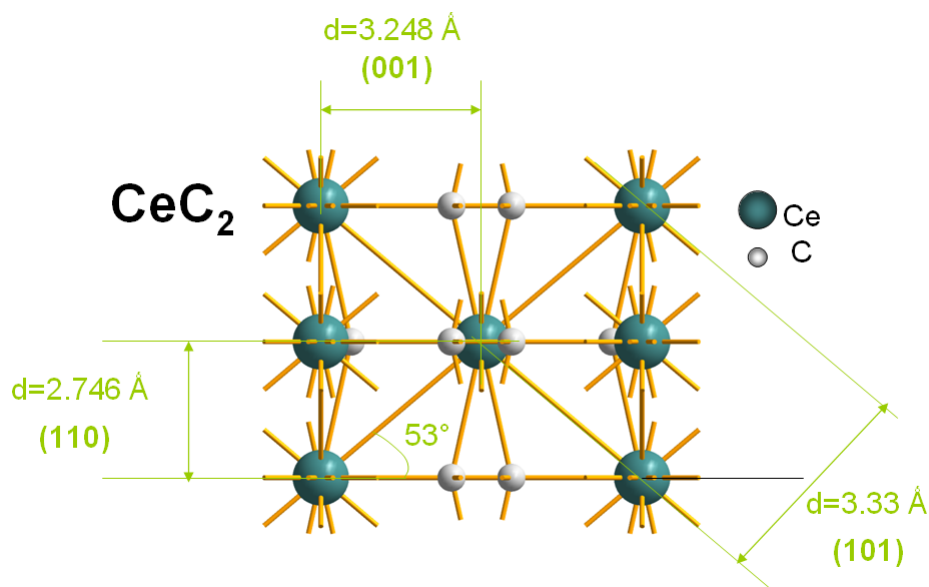


Obr. 7.33: Identifikácia kryštálu CeC_2 (111) na snímku prostredníctvom HRTEM z lamely 5 nm CeO_2/C – fólia.

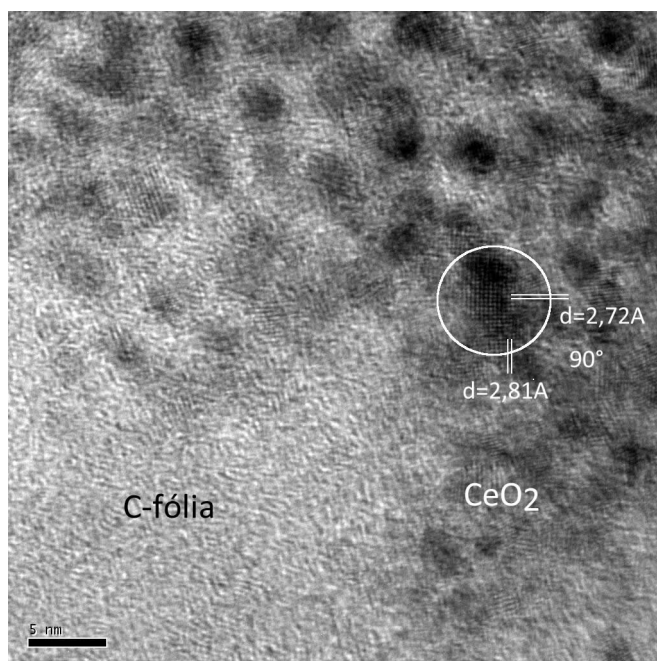
rovín (101), tj. 3,32 Å, (002), tj. 3,24 Å a (110), tj. 2,74 Å a uhlami 74° a 53°. Táto štruktúra je zobrazená na obrázku 7.34. Zlúčenina CeC_2 odpovedala väčšine identifikovaných častíc.

Medzirovinné vzdialenosti z obrázku 7.35 vyhovujú zlúčenine CeC_2 s medzi-rovinovou vzdialenosťou 2,74 Å pre roviny (110) (obr. 7.36).

Veľmi dôležitou informáciou z tejto analýzy je vznik karbidov céru. Na mož-



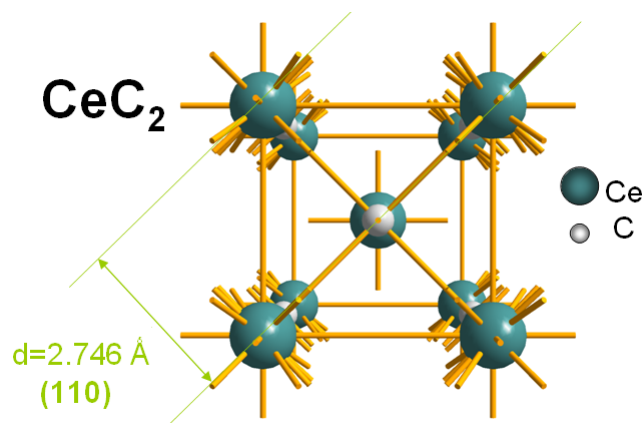
Obr. 7.34: Model štruktúry CeC_2 (111) s príslušnými rovinami [4].



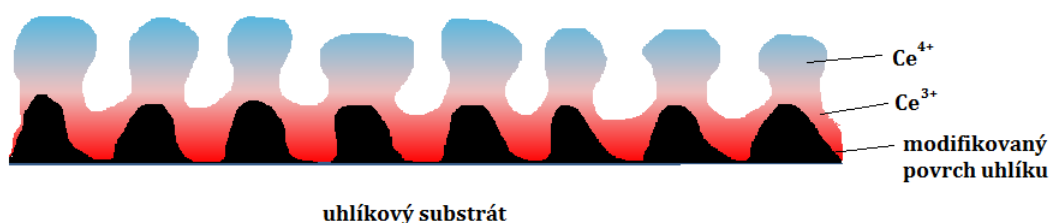
Obr. 7.35: Identifikácia kryštálu CeC_2 (001) na snímku prostredníctvom HRTEM z lamely 5 nm CeO_2/C – fólia.

nosť vzniku týchto zlúčenín nebolo v predchádzajúcich štúdiách poukázané.

Ako už bolo spomenuté, viacero prác je zameraných na štúdium vrstiev oxidu céričitého prostredníctvom fotoelektrónovej spektroskopie (XPS), napr. [14, 50]. V [50] bolo ukázané, že vo vrstvách $Pt - CeO_2$ deponovaných na uhlíkové nanotrúbky prechádza časť atómov Ce s valenciou 4^+ do valencie 3^+ . Analogická úvaha bola aplikovaná i na vrstvu CeO_2 na uhlíkovej fólii, kde predpokladáme, že v oblasti interakcie uhlíkoveho substrátu s cérom dochádza k redukcii z Ce^{4+} na Ce^{3+} . Hypotéza je načrtnutá na obrázku 7.37.

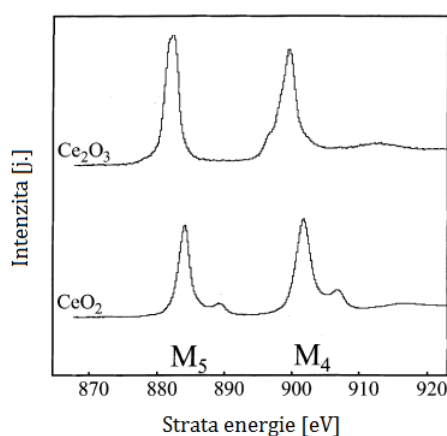


Obr. 7.36: Model štruktúry CeC_2 (001) s príslušnými rovinami [4].

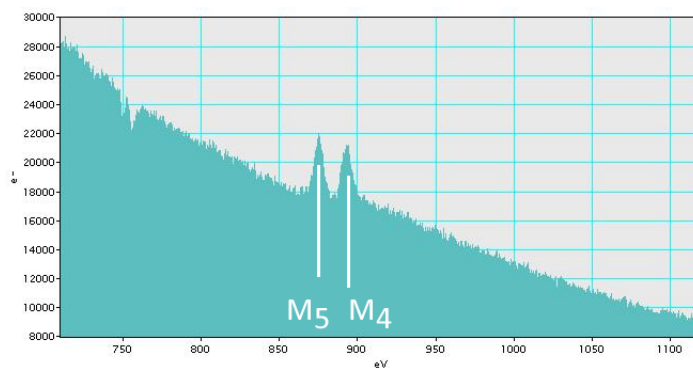


Obr. 7.37: Predstava o morfológii a stechiometrii vrstvy oxidu céru v blízkosti uhlíkového substrátu.

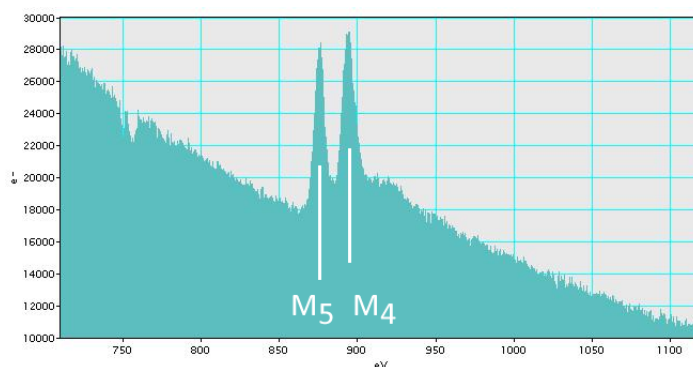
Táto hypotéza bola overená spektroskopiou energetických strát elektrónov (EELS). Z literatúry (napr. [51]) je známe, že dochádza k zmene pomeru pík $Ce M_4$ a M_5 náležiacich Ce^{4+} a Ce^{3+} tak, ako je ukázané na obrázku 7.38. Pri detekcii spektier metódou EELS v línii od substrátu k ochrannej vrstve (viď obr. 7.39(c)) je preklopenie pomeru intenzít pík $Ce M_4$ a M_5 zrejme pre jednotlivé bodové spektra - spektrum 1 (obr. 7.39(a)), pochádzajúce z miesta vrstvy oxidu céru bližšie k povrchu uhlíkového substrátu a spektrum 2 (obr. 7.39(b)), pochádzajúce z miesta vrstvy oxidu céru vzdialnejšieho od uhlíkového substrátu.



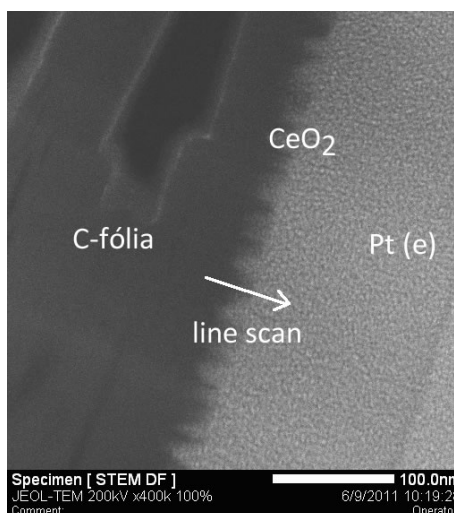
Obr. 7.38: Píky $Ce M_4$ a M_5 náležiace CeO_2 a Ce_2O_3 [51].



(a) Spektrum 1 analýzy EELS



(b) Spektrum 2 analýzy EELS



(c) Snímok STEM oblasti lineárneho skenovania analýzou EELS

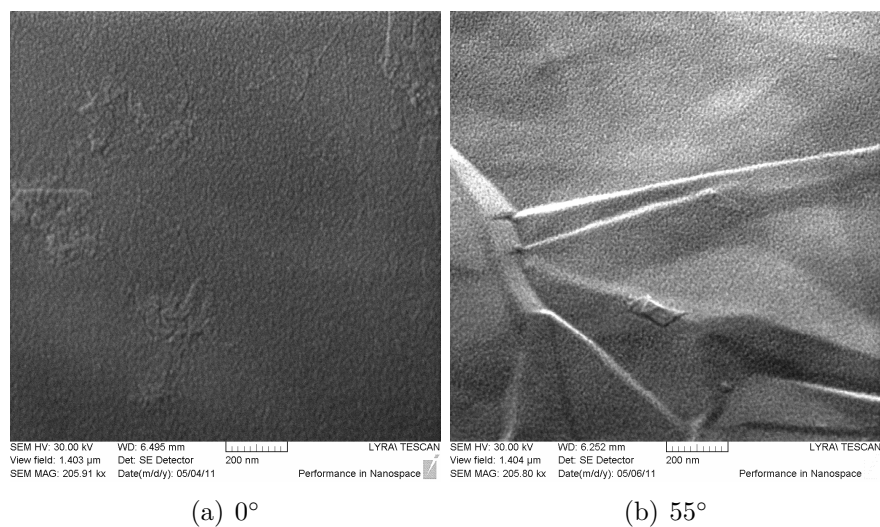
Obr. 7.39: Píky $Ce M_4$ a M_5 náležiacie Ce^{4+} a Ce^{3+} detekované v spektrách EELS.

1 nm CeO_2/C – fólia

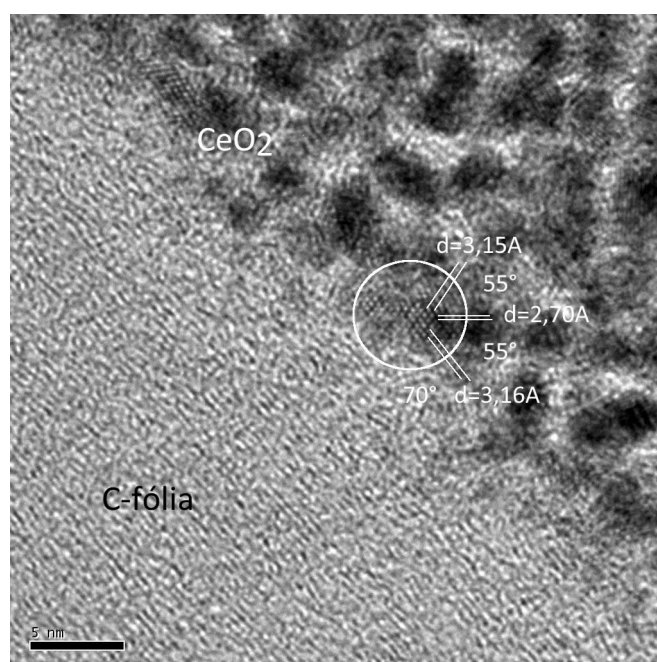
Povrch vrstvy CeO_2 pozorovaný pod dvomi rôznymi uhlami je zobrazený na obrázku 7.40.

Pri analýze prostredníctvom HRTEM nebola pozorovaná spojitá vrstva, ale jednotlivé kryštály, ktorých veľkosť je pod 2 nm. Zmeraním medzirovinných vzdialeností a uhlov, ktoré roviny zvierajú, sa ukázalo, že sa jedná o kryštalografickú

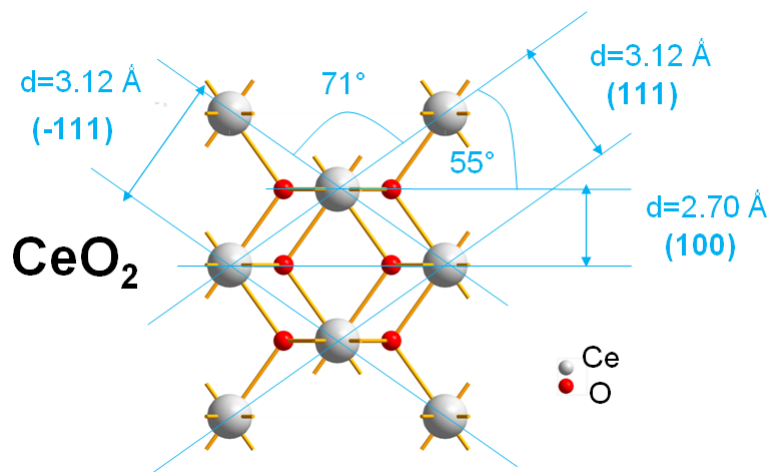
rovinu (101) oxidu céričitého (obr. 7.41). Model štruktúry CeO_2 je načrtnutý na obrázku 7.42.



Obr. 7.40: Povrch vzorky CeO_2/C – *fólia* (1 nm) zobrazený SEM.



Obr. 7.41: Identifikácia kryštálu CeO_2 (101) na snímku prostredníctvom HRTEM z lamely 1 nm CeO_2/C – *fólia*.



Obr. 7.42: Model štruktúry CeO_2 (101) s príslušnými rovinami [4].

7.4 Model rastu a morfológie vrstvy oxidu céru na uhlíkových substrátoch

Z týchto zistených informácií je možné popísať spôsob rastu nasledujúco: v prvotnej fáze magnetrónového naprašovania dopadajú na uhlíkový substrát častice, ktoré na povrchu kryštalizujú v stechiometrii CeC_2 a/alebo CeO_2 (obr. 7.43(a)). To je potvrdené reálnymi snímkami z HRTEM na obrázkoch 7.33, 7.35 a 7.41.

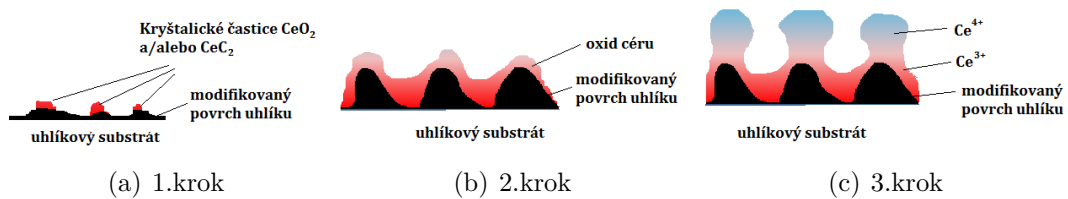
V priebehu depozície je povrch uhlíku silne atakovaný časticami terča (Ce^+ a O^-). Práve kyslík môže pri modifikácii uhlíkového substrátu hrať veľkú rolu. Energie iónov O^- sú dostatočné k tomu, aby po dopade na uhlík tento mäkký materiál zdeformovali. V [52] je ukázané, že k podobným morfológickým zmenám dochádza i v prípade leptania povrchu amorfného uhlíku v kyslíkovej plazme. V našom prípade sú častice O^- v kyslíkovej plazme pochádzajú z terča CeO_2 , ničmenej výsledný efekt je rovnaký. Kyslík však modifikuje substrát iba v miestach, kde povrch nie je chránený vzniknutými časticami karbidu céru a/alebo oxidu céru. Ako ukazuje fázový diagram (k nájdeniu napr. v [53]), zlúčeniny $Ce-C$ sú stabilnejšie ako $Ce-O$, i ako $Ce-Pt$. Preto je výhodné na povrchu vytvárať zlúčeniny céru a uhlíku, ktoré sú odolné voči kyslíku. Depozícia oxidu céricitého teda hrá aktívnu rolu v modifikácii uhlíkového substrátu. Ďalším naprašovaním CeO_2 vzniká na povrchu porézna vrstva, ktorá kopíruje uhlíkový substrát (obr. 7.43(b)).

Ako bolo potvrdené analýzou EELS, v hornej časti vrstvy je pomer Ce^{4+}/Ce^{3+} väčší ako na rozhraní s uhlíkovým substrátom (obr. 7.43(c)).

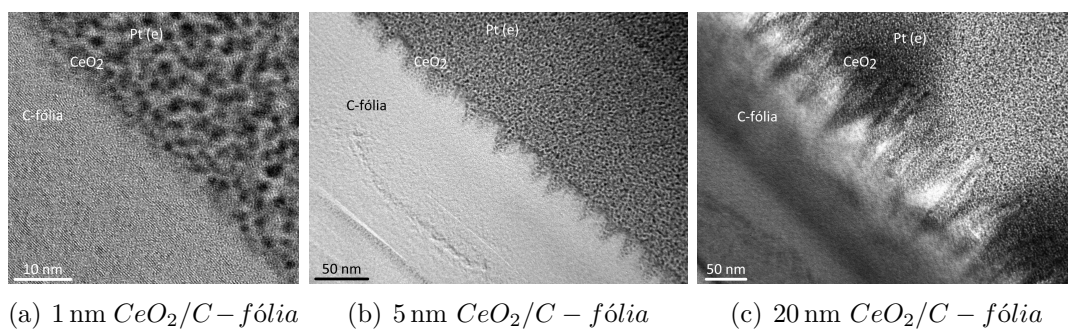
Pozorovaním rady lamiel môžeme urobiť záver, že s dobou depozície oxidu céru rastie hrúbka povrchu uhlíkového substrátu, a to nasledujúco:

1. pre 1 nm CeO_2/C – fólia, $\Delta C \sim$ niekoľko málo nm,
2. pre 5 nm CeO_2/C – fólia, $\Delta C \sim 35 - 45$ nm,
3. pre 20 nm CeO_2/C – fólia, $\Delta C \sim 100 - 200$ nm.

Hrubnutie uhlíkového povrchu je evidentné zo snímkov vytvorených prostredníctvom HRTEM z lamiel vzoriek 1 nm, 5 nm a 20 nm CeO_2/C – fólia (obr. 7.44).



Obr. 7.43: Hypotéza rastu a morfológie oxidu céru na uhlíkových substrátoch rozdelená do niekoľkých po sebe nasledujúcich krokov.



Obr. 7.44: Hrubnutie uhlíkového povrchu na snímkach vytvorených prostredníctvom HRTEM.

Kapitola 8

Záver

V tejto práci boli skúmané vrstvy CeO_2 a $Pt - CeO_2$ pripravené magnetronovým naprašovaním na rôzne druhy uhlíkových substrátov a kremík. Charakterizácia povrchu vzoriek prebiehala skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM), prostredníctvom ktorej bolo poukázané na poréznosť vrstiev CeO_2/C a relatívnu hladkosť vrstiev oxidu céru na kremíku.

Transmisnou elektrónovou mikroskopiou boli študované lamely pripravené z objemových vzoriek technikou „Lift-out“ *in-situ*. Celá príprava lamely bola situovaná vnútri „Dual-beam“ mikroskopu s elektrónovým a iónovým zväzkom. Optimalizácia jednotlivých parametrov (energia, prúd zväzku, uhol dopadu iónov) zohľadňovala potreby transmisnej mikroskopie, tj. hrúbku lamely pod 60 nm a potlačenie amorfizácie a redepozície.

Ako dôležitá sa ukazuje vhodná voľba ochrannej vrstvy. V tejto práci bolo deponovaných niekoľko druhov prekursorov prostredníctvom iónového zväzku. Vzhľadom k voľbe štúdia povrchovej vrstvy s hrúbkou niekoľko nm, boli navrhnuté dve možnosti adekvátnej ochrannej vrstvy, a to prostredníctvom vákuového naprašovania alebo elektrónového zväzku. Druhá metóda sa javí ako výhodnejšia z nasledujúcich dôvodov: tvorba vrstvy prebieha priamo v mikroskope, nie je potrebná iná aparátúra, k depozícii dochádza iba v mieste záujmu a elektrónová depozícia je šetrná k povrchovej vrstve vzorky. Určitou nevýhodou je prípadná prechodná vrstva zbytkových zložiek vznikajúca v dôsledku neúplnej disociácii prekursoru.

Najdôležitejším zistením vyplývajúcim zo snímok transmisnej elektrónovej mikroskopie je hrubnutie povrchu uhlíku. Tento efekt bol pozorovaný na všetkých použitých uhlíkových substrátoch okrem DLC povrchu, ktorý sa svojimi vlastnosťami približuje diamantu. K zmene morfológie uhlíku pravdepodobne dochádza atakovaním obnaženého povrchu kyslíkovými iónmi v priebehu naprašovania. Významným výsledkom je nárast hrubosti uhlíkového substrátu s predlžujúcou sa dobou depozície vrstvy CeO_2 .

Prostredníctvom transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením boli detekované a identifikované kryštalické častice prislúchajúce najmä CeO_2 a CeC_2 . Obzvlášť veľkú pozornosť si zasluhuje vznik karbidov céru, pretože tento jav nebol doposiaľ pozorovaný.

Analýza spektier EELS poukazuje na redukciu céru Ce^{4+} na Ce^{3+} v oblasti uhlíkového substrátu. Dáta získané metódou EELS sú rozsiahle a v najbližšej dobe predpokladáme ich podrobné spracovanie.

Dúfame, že výstupom tohto štúdia bude nie len predkladaná práca, ale aj publikácia dosiahnutých výsledkov v recenzovaných odborných časopisoch.

Literatúra

- [1] Škoda M.: **Disertační práce - Studium modelových katalytických systémů CeO_x s Pd , Sn , Au metodou SRPES**, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Česká republika, (2010).
- [2] Trovarelli A.: **Catalysis by Ceria and Related Materials**, *Imperial College Press*, London, UK, (2002), ISBN 1-86094-299-7.
- [3] Rao G. R., Mishra B. G.: **Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials**, *Bulletin of the Catalysis Society of India*, 2: 122-134, (2003).
- [4] Softvér Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization, Verzia 3.2h, 1997-2012, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [5] Matolín V., Matolínová I., Václavů M., Khalakhan I., Vorokhta M., Fiala R., Píš I., Sofer Z., Poltírová-Vejpravová J., Mori T., Potin V., Yoshikawa H., Ueda S., Kobayashi K.: **Platinum-Doped CeO_2 Thin Film Catalysts Prepared by Magnetron Sputtering**, *Langmuir*, 26 (15): 12824–12831, (2010).
- [6] Matolínová I., Fiala R., Khalakhan I., Vorokhta M., Sofer Z., Yoshikawa H., Kobayashi K., Matolín V.: **Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film catalysts: Pt -doped CeO_2 coated CNTs**, *Appl. Surf. Sci.*, B27, 258 (6): 2161–2164, (2012).
- [7] Messina G., Santangelo S. (Eds.) **Carbon**, *Springer*, Berlín, Germany, (2006), ISBN-13 978-3-540-29531-0, Fanchini G., Tagliaferro A.: **Correlation Between Local Structure and Films Properties in Amorphous Carbon Materials**.
- [8] Robertson J.: **Diamond-like amorphous carbon**, *Material Science and Engineering R*, 37: 129-281, (2002).
- [9] Harris P. J. F.: **Fullerene-related structure of commercial glassy carbons**, *Philosophical Magazine*, 84 (29): 3159–3167, (2004).
- [10] Field J. S., Swain M. W.: **The indentation characterisation of the mechanical properties of various carbon materials: glassy carbon, coke and pyrolytic graphite**, *Carbon*, 34 (11): 1357-1366, (1996).
- [11] Marks N. A., McKenzie D. R., Pailthorpe B. A.: **Microscopic Structure of Tetrahedral Amorphous Carbon**, *Physical Review Letters*, 76 (5): 768-771, (1996).

- [12] Matolín V., Matolínová I., Veltruská K., Mašek K.: **Photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry characterization of diamond-like carbon films**, *Thin Solis Films*, 515: 5386-5390, (2007).
- [13] Cao, G.: **Nanostructures and Nanomaterials**, *Imperial College Press*, University of Washington, USA, (2004), ISBN 1-86094-415-9.
- [14] Matolín V., Khalakhan I., Matolínová I., Václavů M., Veltruská K., Vorokhta M.: **$Pt^{2+,4+}$ ions in CeO_2 rf/sputtered thin films**, *Surface Interface Analysis*, 42: 882-885, (2010).
- [15] Fiala R., Khalakhan I., Matolínová I., Václavů M., Vorokhta M., Sofer Z., Huber S., Potin V., Matolín V.: **$Pt-CeO_2$ Coating of Carbon Nanotubes Grown on Anode Gas Diffusion Layer of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell**, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 (6): 5062-5067, (2011).
- [16] Kim S., Lee J. S., Mitterbauer CH., Ramasse Q. M., Sarahan M. C., Browning N. D., Park H. J.: **Anomalous Electrical Conductivity of Nanosheaves of CeO_2** , *Chem. Mater.*, 21: 1182-1186, (2009).
- [17] Pfau A., Schierbaum K. D.: **The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces: an XPS, UPS and HREELS study**, *Surface Science*, 321: 71-80, (1994).
- [18] Matolín V., Cabala M., Matolínová I., Škoda M., Václavů M., Prince K.C., Skála T., Mori T., Yoshikawa H., Yamashita Y., Ueda S., Kobayashi K.: **Pt and Sn Doped Sputtered CeO_2 Electrodes for Fuel Cell Applications**, *Fuel Cells*, 10: 139-144, (2010).
- [19] Lavková J.: **Bakalářská práce - Uhlíkové nanotrúbky - nové materiály pro senzory**, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Česká republika, (2010).
- [20] Egerton R.F.: **Physical Principles of Electron Microscopy**, *Springer*, New York, USA, (2007), ISBN-13: 978-0387-25800- 0.
- [21] Dokumentácia produktov firmy Tescan [online]. [cit.12.3.2012]. Dostupné na <<http://www.tescan.com/>>.
- [22] Kittel CH.: **Úvod do fyziky pevných látek**, *Academia*, Praha, Česká republika, (1985), ISBN: 34 389/84-31
- [23] Matolínová I., Gillet M., Gillet E., Matolín V.: **A study of tungsten oxide nanowires self-organized on mica support**, *Nanotechnology*, 20: 445604, (2009).
- [24] Giannuzzi L. A., Stevie F. A.: **Introduction to Focused Ion Beams**, *Springer*, Boston, USA, (2005), ISBN: 0-387-23116-1.
- [25] Yao N.: **Focused Ion Beam Systems**, *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom, (2007), ISBN: 978-0-521-83199-4.

- [26] Sigmund P.: **Mechanisms and Theory of physical sputtering by particle impact**, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B27: 1-20, (1987).
- [27] Rubanov S., Munroe P. R.: **The application of FIB milling for specimen preparation from crystalline germanium**, *Micron*, 35: 549-556, (2004).
- [28] Rubanov S., Munroe P. R.: **FIB-induced damage in silicon**, *Journal of Microscopy*, 214: 213-221, (2004).
- [29] Kato N. I.: **Reducing focused ion beam damage to transmission electron microscopy samples**, *Journal of Electron Microscopy*, 53 (5): 451-458, (2004).
- [30] Lipp S., Frey L., Lehrer C., Frank B., Demm E., Ryssel H.: **Investigations on the topology of structures milled and etched by focused ion beams**, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (6): 3996-3999, (1996).
- [31] Yabuuchi Y., Tametou S., Okano T., Inazato S., Sadayama S., Yamamoto Y., Iwasaki K., Sugiyama Y.: **A study of the damage on FIB-prepared TEM samples of $Al_xGa_{1-x}As$** , *Journal of Electron Microscopy*, 53 (5): 471-477, (2004).
- [32] Qian H. X., Zhou W., Miao J., Lim L. E. N., Zeng X. R.: **Fabrication of Si microstructures using focused Ion Beam implantation and reactive ion etching**, *J. Micromech. Microeng.*, 18: 1-5, (2008).
- [33] Wirth R.: **Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterial on nanometre scale**, *Chemical Geology*, 261: 217-229, (2009).
- [34] Holzer L., Munch B., Rizzi M., Wepf R., Marschall P., Graule T.: **3D-microstructure analysis of hydrated bentonite with cryo-stabilized pore water**, *Applied Clay Science*, 47: 330-342, (2010).
- [35] Schaffer M., Wagner J., Schaffer B., Schmied M., Mulders H.: **Automated three-dimensional X-ray analysis using a dual-beam FIB**, *Ultramicroscopy*, 107: 587-597, (2007).
- [36] Elektronová mikroskopie pro biologie [online]. [cit.18.3.2012]. Dostupné na <<http://www.paru.cas.cz/lem/book>>.
- [37] Karlík M.: **Úvod do transmisní elektronové mikroskopie**, ČVÚT, Praha, Česká republika, (2011), ISBN: 978-80-01-04729-3.
- [38] Langford R. M.: **Focused Ion Beams Techniques for Nanomaterials Characterization**, *Microscopy Research and Technique*, 69: 538-549, (2006).
- [39] Li J., Malis T., Dionne S.: **Recent advances in FIB-TEM specimen preparation techniques**, *Materials Characterization*, 57: 64-70, (2006).

- [40] **QUANTAX: User Manual**, Bruker-AXS Microanalysis GmbH, Berlín, Germany, (2006), Order no. DOC-M82-EXX001 V9, Chapter 3.2, Quantitative Analysis, 22-25.
- [41] Krajník M.: **Bakalářská práce - Příprava lamel pro transmisní elektronový mikroskop (TEM) pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB)**, Univerzita Karlova v Praze, MFF, Česká republika, (2011).
- [42] Hutchinson C. R., Hackenberg R. E., Shiflet G. J.: **A comparison of EDS microanalysis in FIB-prepared and electropolished TEM thin foils**, *Ultramicroscopy*, 109: 1352-1359, (2009).
- [43] Ke X., Bals S., Negreira A. R., Hantschel T., Bender H., Van Tendeloo G.: **TEM sample preparation by FIB for carbon nanotube interconnects**, *Ultramicroscopy*, 94: 37-48, (2003).
- [44] Langford R. M., Rogers M.: **In situ lift-out: Steps to improve yield and a comparison with other FIB TEM sample preparation techniques**, *Micron*, 39: 1325-1330, (2008).
- [45] Langford, R.M., Clinton, C.: **In situ lift-out using a FIB-SEM system**, *Micron*, 35: 607-611, (2004).
- [46] Rubanov, S., Munroe, P. R.: **The effect of the gold sputter-coated films in minimising damage in FIB-produced TEM specimens**, *Materials Letters*, 57: 2238-2241, (2003).
- [47] Dokumentácia produktov firmy AIST-NT [online]. [cit.31.3.2012]. Dostupné na <<http://www.nanoprob.es.aist-nt.com>>.
- [48] Softvér ICDD, Verzia PDF-2, 1997-2012, International Centre for Diffraction Data, USA.
- [49] Bender H.: **Is e-Pt (always) a good protective layer?**, *Konferencia SPDT/MCA - EFUG2005*, Dostupné na <<http://www.imec.be/efug/EFUG2005-Bender.pdf>>.
- [50] Matolín V., Fiala R., Khalakhan I., Lavková J., Václavů M., Vorokhta M.: **Nanoporous Pt^{n+} - CeO_x catalyst films grown on carbon substrates**, *Int. J. Nanotechnol.*, 9: 680-694, (2012).
- [51] Garvie L. A. J., Buseck P. R.: **Determination of Ce^{4+}/Ce^{3+} in electron-beam-damaged CeO_2 by electron energy-loss spectroscopy**, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 60: 1943-1947, (1999).
- [52] Brown N. M. D., Cui N., McKinley A.: **A study of the topography of a glassy carbon surface following low-power radio-frequency oxygen plasma treatment**, *App. Surf. Sci.* 133: 157-165, (1998).
- [53] Okamoto H.: **Desk Handbook: Diagrams for Binary Alloys**, ASM International, USA, (2000), ISBN: 0-87170-682-2.